

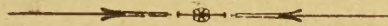
PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

N° 578

DES ACIDES

DE LA

SÉRIE GRASSE



THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le **Juillet 1895**

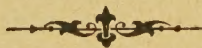
PAR

Albert GUILLOT

Né à Toulon-sur-Mer le 28 novembre 1867

PRÉPARATEUR DE PHYSIQUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE MONTPELLIER

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe



MONTPELLIER

IMPRIMERIE GUSTAVE FIRMIN ET MONTANE

Ancien hôtel de la Faculté des Sciences

—
1895

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Professeurs

MM.

F. JEANJEAN (I. P. ☉), DIRECTEUR	Chimie analytique et Toxicologie.
L. COURCHET (I. P. ☉)	{ Histoire naturelle des médicaments. Botanique
G. MASSOL (I. P. ☉)	Physique.
F. GAY (I. P. ☉)	Pharmacie.
C. ASTRE (A. ☉), chargé de cours	Chimie générale.

Cours complémentaires et auxiliaires

MM.

IMBERT, chargé du cours.	Chimie minérale.
JADIN, chargé du cours	Minéralogie et Hydrologie.
PLANCHON, chargé du cours. . .	Matière médicale.
PLANCHON, agrégé	Organographie.
JADIN, agrégé	Pharmacie galénique.

Agrégés

MM. C. ASTRE (A. ☉).
PLANCHON (A. ☉).
JADIN (A. ☉).
IMBERT (A. ☉), chargé des fonctions.

Secrétaire H. GOT (I. P. ☉).

Secrétaire honoraire : F.-J. BLAISE (I. P. ☉).

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les Candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

AVANT-PROPOS

S'il nous était permis, dans l'exposé de notre travail, de résumer en un seul paragraphe son origine, les nombreuses recherches qu'il nous a imposées et les résultats que nous en avons obtenus, notre tâche se trouverait réduite à un simple devoir d'écopier.

Mais nous avons, avant tout, à faire remonter un peu plus haut le mérite que peut offrir l'œuvre dont nous ne sommes, pour ainsi dire, que le très modeste exécuteur.

C'est ainsi que nous ne saurions témoigner trop de reconnaissance à M. le professeur Massol, notre éminent maître, qui, après nous avoir donné l'idée du sujet, nous a aidé de sa savante expérience. Que M. Massol reçoive donc ici l'hommage de notre inaltérable gratitude !

Dès le début de nos études, M. le professeur Astre, dont nous avons été le préparateur, a guidé nos premiers pas dans le domaine de la Chimie et nous a prodigué tant de conseils et tant de marques de sympathie que nous ne savons comment lui exprimer nos sincères remerciements.

M. Jeanjean, le dévoué directeur de notre Ecole, nous permettra tout simplement, avec la plus humble sincérité, de lui adresser un juste tribut d'hommages pour le dévouement constant dont il a sans cesse fait preuve pour nous comme pour tous ses élèves.

Messieurs les Professeurs de l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Montpellier, votre attention pour nous, vos leçons,

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES
DES ACIDES
DE
LA SÉRIE GRASSE

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE ET VÉRIFICATION DU DEGRÉ DE PURETÉ DES CORPS
EMPLOYÉS

Avant toute détermination, nous avons cherché à nous procurer des acides sur le degré de pureté desquels nous soyons absolument fixés.

Il est hors de doute, en effet, que les propriétés varient avec la pureté d'un corps et nous estimons que, si différents observateurs arrivent souvent à des résultats peu concordants, cela tient surtout à ce qu'ils n'opèrent pas sur des corps dans un état parfait de pureté, et, par suite, peu comparables entre eux, plutôt qu'à leurs méthodes expérimentales.

Les acides gras qui ont servi à ce travail ont été fournis en partie par le Laboratoire de chimie de l'Ecole ; mais la plupart ont dû être achetés par le Laboratoire de physique (1).

(1) Les expériences ont été effectuées dans le Laboratoire de physique de l'Ecole Supérieure de Pharmacie.

Les divers essais auxquels nous avons soumis nos acides ont été :

1° *Détermination du point de fusion ou d'ébullition.*

2° *Dosage acidimétrique.*

Le point de fusion a été pris au moyen du bain de mercure.

Le point d'ébullition a été déterminé au moyen de l'appareil de M. Berthelot.

Afin de ne plus y revenir, nous dirons que les différents thermomètres qui ont servi dans toutes nos expériences ont été vérifiés avec soin et qu'un tableau de correction avait été dressé pour tous les thermomètres du Laboratoire.

Pour effectuer le dosage acidimétrique, nous pesions un poids d'acide (2 gr. environ), nous le dissolvions dans l'alcool et nous saturions par une solution normale de soude en nous servant de phénol-phtaléine comme réactif témoin ; nous faisions pour chaque acide plusieurs dosages en opérant sur des quantités différentes, nous calculions le tant p. 100 et nous prenions la moyenne des résultats.

Nous résumons dans le tableau suivant, nos résultats acidimétriques :

Acide formique. . . .	99,99 %	Acide acétique	98,85 %
— propionique . . .	98,4 »	— butyrique	99,9 »
— valérique	99,7 »	— caproïque	98,2 »
— cœnanthylique . .	100,1 »	— caprylique	100,2 »
— pèlargonique . . .	96,6 »	— caprique	99,7 »
— laurique	99,2 »	— myristique	99,6 »
— palmitique	99,99 »	— stéarique	100,1 »
— cérotique	100,2 »		

Nous indiquerons ultérieurement, aux chapitres consacrés aux points de fusion et d'ébullition, les résultats obtenus avec ces mêmes acides.

CHAPITRE II

DENSITÉS

Nous réunissons, dans ce chapitre, les densités à l'état liquide, à l'état solide et à l'état de vapeur.

1° DENSITÉ A L'ÉTAT SOLIDE ET LIQUIDE. — *Mode opératoire.* — La méthode employée pour déterminer la densité de nos acides a différé suivant la température.

Pour les acides liquides entre 0 et 15°, nous avons déterminé d'abord la densité à 0° par la *méthode du flacon*, avec toutes les précautions usitées ; ensuite à 15° avec la *Balance de Mohrr*. Pour les acides solides au-dessus de 15°, nous avons obtenu la densité à 0 et à 15° par la *Méthode du flacon*.

Il nous a paru également intéressant de déterminer la densité de ces acides à l'état liquide ; nous avons dû, pour cela, opérer à des températures variables suivant le point de fusion ; la balance de Mohrr nous a permis d'opérer très commodément.

La balance était placée avec l'acide dans une étuve de Wiesnegg, munie d'un régulateur ; la température était ainsi réglée un peu supérieure à celle de fusion de l'acide et, au bout d'un temps suffisant, pour atteindre l'équilibre de température, l'on réglait la balance à l'aide de la molette dont est munie l'un des bras du fléau, l'on abandonnait encore quelque temps à température constante, et, finalement, l'on plongeait le flotteur dans l'acide fondu et l'on rétablissait l'équilibre.

RELATION ENTRE LA DENSITÉ ET LE POIDS MOLÉCULAIRE. — M. Franchimont a, le premier, signalé, pour les acides gras normaux, la diminution progressive de la densité avec l'aug-

mentation du poids moléculaire ; il considère les poids spécifiques de ces acides à peu près à la même température (17°), nombres donnés par différents observateurs et obtenus par des méthodes différentes :

	D	t	1 ^{res} décimales
C ⁹	0,9063	17°3	0,9
C ⁸	0,9139	20	0,91
C ⁷	0,9212	24	0,92
C ⁶	0,9294	20	0,93
C ⁵	0,9413	20	0,94
C ⁴	0,958	14	0,95
C ³	0,9961	19	0,99
C ²	1,0531	17	1,05
C	1,2353	?	»

« On peut bien admettre, dit-il, que, même si l'on avait les données pour vérifier ces chiffres, les deux premières décimales resteraient telles qu'elles sont indiquées dans la dernière colonne. On remarque que ces chiffres augmentent, je ne dis pas régulièrement, mais lentement jusqu'à l'acide butyrique ; la différence entre son poids spécifique et celui de l'acide suivant est beaucoup plus grande, et cette différence croît encore entre l'acide propionique, acétique, formique. Il est bien remarquable que ce saut, pour ainsi dire, se montre là où les isoméries cessent. Il me semble vraisemblable que ce phénomène présente un certain rapport avec la structure chimique. »

Nous avons pensé qu'il était utile de continuer la détermination des densités pour les acides supérieurs pris à l'état liquide ; les nombres que nous avons trouvés *correspondent à des températures variables*. Malgré toute l'attention et le soin que nous avons apportés à nos expériences, nous n'avons pas trouvé de densités régulièrement décroissantes (voir tableau) ;

l'acide caprique normal nous a donné un chiffre trop élevé, qui correspond cependant avec celui trouvé par M. Fischer (0,930 à 37°C).

Pour les acides en C¹², C¹⁴, C¹⁶, la densité va, il est vrai, en diminuant ; mais elle se relève pour les acides en C¹⁸ et C²⁷.

Acides gras solides. — Nous n'avons trouvé aucune indication sur la densité des acides gras solides ; aussi, avons-nous procédé à quelques déterminations pour les termes qui sont solides à 15° et insolubles dans l'eau. Toutes les opérations ont été faites à 15°C.

Quelques déterminations effectuées à 0° sur les acides *laurique*, *myristique* et *stéarique*, cristallisés en paillettes, nous ont donné des nombres très voisins de 1 et même légèrement supérieurs :

A. Laurique	— C ¹²	— 1,001
A. Myristique	— C ¹⁴	— 0,949
A. Stéarique	— C ¹⁸	— 1,003

Toutefois ces déterminations sont très difficiles à effectuer, car, au moment où l'on fait le vide sur le flacon à densité, les paillettes cristallines sont entraînées par les bulles d'air et se rendent dans l'entonnoir ; aussi, avons-nous dû abandonner ce mode opératoire et employer les acides fondus coulés en petits cylindres. Ces dernières déterminations ont été faites à 15°C.

Densités des Acides gras normaux

ACIDES	0°		15°		AUTRES TEMPÉR.		AUTEURS DIVERS	
	MÉTHODE DU FLACON		3. de Mohr		Balance de Mohr		0°	15°
	liquide	en palettes	liquide	sol. fondu	liquides			
Formique C	1,223	"	1,222	"			1,227 K	
Acétique C ²	1,080	"	1,060	"			1,0801 K 1,043 P. P.	1,063 M 1,060 Mh 1,0533 O
Propionique C ³	1,009		0,997				0,9886	10° = 1,0035 20° = 0,9927 P. P.
Butyrique C ⁴	0,9677		0,967				0,958	14° = 0,958 L.
Valérique C ⁵	"		0,935				0,949 L. R.	20° = 0,9415
Caproïque C ⁶	"		0,932				0,9345 G. S.	20° = 0,9294
Enanthylique C ⁷	0,9322		0,925				0,935 L. J.	16° = 0,9208 G. S.
Caprylique C ⁸			0,910				0,9313 Z.	45° = 0,923 F.
Pélagonique C ⁹			0,907				0,927 Z.	24° = 0,9212 F.
Caprique C ¹⁰			"	0,931	D ³⁵ = 0,895			20° = 0,9139 Z.
Laurique C ¹²	1,001		"	0,9624	D ¹⁵ = 0,878			17° = 0,923 C. D.
Myristique C ¹⁴	0,949		"	0,944	D ⁴⁵ = 0,874			17 = 0,9065 Z. F.
Palmilique C ¹⁶			"	0,966	D ⁷⁰ = 0,852			17 = 0,930 Fs.
Stéarique C ¹⁸	1,003		"	0,942	D ⁷⁰ = 0,862			17 = 0,9065 Z. F.
Céroléique C ²⁷			"	0,913	D ⁸⁰ = 0,870			17 = 0,9065 Z. F.

? = 0,854 F. Ency.

ACIDES GRAS NON NORMAUX. — Il a été fait fort peu de déterminations de densités d'acides gras non normaux ; nous avons relevé les nombres suivants, que nous donnons ci-dessous :

Iso-butyrique	C ⁴ — 0,950 à 20°
Iso-valérique	C ⁵ — 0,9465 à 0° (Mendeleef)
Méthyléthylacétique	C ⁵ — 0,9507 à 0°
Triméthylacétique	C ⁵ — 0,944 à 0°
Iso-caproïque	C ⁶ — 0,925 à 20°
Iso-heptylique	C ⁷ — 0,926 à 15°
Iso-octylique	C ⁸ — 0,926 à 0° — 0,910 à 20°
Iso-nonylique	C ⁹ — 0,9035 à 18°

La comparaison des densités de ces acides avec celle des acides normaux correspondants, déterminés à la même température, nous a permis de constater que, pour six d'entre eux, la densité est inférieure à celle de l'acide normal, pour les deux autres, *iso-heptylique* et *iso-octylique*, elle est sensiblement la même.

2° DENSITÉS DE VAPEUR. — Les densités de vapeur n'ont été déterminées que pour les acides acétique et formique et valérique.

Acide formique. — Sa densité théorique étant 1,593, Bineau a fait un grand nombre de déterminations sous des pressions variées, depuis la température ordinaire jusqu'à 216° ; la densité varie de 3,23 (10° 5 et 14^{mm}, 69) à 1,61 (216° et 690^{mm}) ; elle diminue à mesure que la température s'élève et ne devient normale qu'à une centaine de degrés au-dessus du point d'ébullition.

Une autre série de déterminations a été publiée par Landolt : « mais elles demanderaient à être reprises, car elles paraissent avoir été effectuées avec un acide formique impur. » (Fremy, *Enc. ch.*, t. VII, p. 63). Landolt indique, en effet, une tension

de 762^{mm} à 100°, l'acide formique bouillant à 105^m,5 sous la pression de 760^{mm}.

Acide acétique. Densité théorique = 2,076. — Comme pour l'acide formique, la densité de vapeur est anormale, pour des températures inférieures ou peu supérieures au point d'ébullition, ainsi qu'il résulte des travaux de Dumas, Bineau, Cahours, Horstmann, etc.

Cahours a démontré qu'elle ne devient normale qu'à partir d'une température supérieure de 110° à 120° à son point d'ébullition.

Acide valérique. — La densité 3,66 donnée pour l'acide ordinaire, 3,479 (Frankland), pour l'acide de synthèse, diffère peu de la densité théorique 3,531.

Il n'a pas été publié d'autres déterminations.

Nous donnons ci-après, sous forme de tableau, les densités théoriques calculées d'après les poids moléculaires.

Tableau des densités de vapeur théorique

Acides	Densité théorique
Formique	1,593
Acétique.	2,077
Propionique.	2,562
Butyrique	3,047
Valérique	3,531
Caproïque	4,016
Œnanthylique	4,501
Caprylique.	4,986
Pélargonique	5,471
Caprique.	5,955

CHAPITRE III

CHALEURS SPÉCIFIQUES

Calorie. — Nous rappellerons que l'unité de quantité de chaleur, la calorie, est la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer de 0° à 1° l'unité de masse d'eau (1 gr. ou 1 kilog.). On peut la définir plus exactement : le rapport $\frac{dQ}{dt}$ c'est-à-dire par la limite vers laquelle tend le rapport entre la chaleur absorbée par l'eau, pendant un intervalle de température infiniment petit, et cet intervalle même, le tout compté à partir de 0°.

Chaleur spécifique. — *Capacité calorifique.* — La quantité de chaleur qui échauffe de 1° l'unité de poids d'une substance (1 gramme ou kilogr.), se nomme *chaleur spécifique*.

La *capacité calorifique* d'un corps est le quotient de la quantité de chaleur qu'il absorbe, par l'élévation de température qui en résulte.

Nous ne nous sommes occupés de déterminer que la chaleur spécifique.

Rigoureusement la chaleur spécifique n'est pas une grandeur constante, car, pour une élévation de température de 1°, la quantité de chaleur croît avec la température (1), d'où la nécessité, dans la comparaison des chaleurs spécifiques de

(1) Kopp (D. Chem. G. t. 18, p. 868), a fait voir que, si au lieu de prendre les chaleurs spécifiques à la température ordinaire, on les prend à des températures assez élevées, elles deviennent sensiblement constantes. Ainsi, pour le quartz, la chaleur spécifique croît jusqu'à 350° et devient sensiblement constante jusqu'à 1200°.

corps différents, de prendre des valeurs obtenues dans les mêmes limites de température ; nous devons reconnaître toutefois que, dans le cas particulier où nous nous sommes placés, (étude d'une série organique homologue), cette condition est difficile à remplir, car les points de fusion et d'ébullition varient d'un terme à l'autre. Il faudrait alors, pour obtenir des nombres rigoureusement comparables, faire les expériences à des *températures correspondantes* ; c'est-à-dire prises à des distances proportionnellement égales de la température de fusion pour les solides, et des températures d'ébullition pour les liquides.

Pour déterminer cette constante physique, nous avons employé la méthode des mélanges ; pour quelques-uns de nos acides, nous avons, en outre, déterminé la chaleur spécifique à l'état liquide par la méthode du refroidissement au moyen du thermo-calorimètre de Regnault. Nous décrirons successivement ces deux méthodes.

Méthode des mélanges

THÉORIE. — Le corps ayant été chauffé à une température T , est plongé dans un poids M d'eau à une température t : le mélange atteint une température maximum θ .

On écrit alors que la quantité de chaleur perdue par le poids P du corps pour s'abaisser de T à θ est égale à celle gagnée par le poids M d'eau, plus celle gagnée par le poids m du calorimètre et de ses accessoires, réduits en eau, pour passer de t à θ .

Soit en appelant x la chaleur spécifique inconnue :

$$Px (T - \theta) = (M + m) (\theta - t)$$

On appelle poids du calorimètre réduit en eau, et en général poids d'un corps réduit en eau, le produit de ce corps par sa chaleur spécifique.

De l'équation précédente on tire la valeur inconnue x .

APPAREILS CALORIMÉTRIQUES. — *Calorimètre*. — L'appareil employé dans nos expériences était le calorimètre de M. Berthelot à double enceinte, dont l'extérieure contenait une dizaine de litres d'eau environ. Il était muni d'un agitateur hélicoïdal animé d'un mouvement de va-et-vient horizontal au moyen d'un moteur électrique qui mélangeait ainsi l'eau en expérience dans le vase calorimétrique.

Thermomètres. — Les thermomètres calorimétriques qui ont servi à nos expériences ont été construits par la maison Baudin ; ils sont divisés en $1/50$ de degré et ont été préalablement vérifiés avec soin ; l'on possède, du reste, au Laboratoire de physique, une table de correction et de concordance. Les lectures ont été faites à la loupe de minute en minute. Nous avons tenu compte de leur valeur en eau, connaissant les poids du mercure, de la cuvette, de la tige et la longueur de cette dernière.

Bouteille et tube en platine. — Les acides sur lesquels nous avons opéré étaient enfermés, quand ils étaient solubles dans l'eau, dans une bouteille en platine d'une capacité de 100 cc. environ, quand nous en possédions une quantité suffisante pour que le réservoir du thermomètre plongeât complètement dans la masse en expérience ; dans le cas contraire, nous nous sommes servis d'un tube en platine de 20 millimètres de diamètre et de 70 millimètres de longueur, d'une capacité d'environ 25 cc. et construit spécialement à cet effet sur les indications de M. le Professeur Massol par la maison Golaz.

La fiole ou le tube étaient fermés par un bouchon de liège que traversait un thermomètre sensible divisé en 15° de degré.

Nous connaissons la valeur en eau de la fiole ou du tube de platine d'après leurs poids respectifs, la valeur en eau du thermomètre déterminés comme précédemment ; il était facile de calculer leur chaleur perdue ; quant à la valeur en eau du bouchon de liège, vu son poids très faible, nous l'avons négligée.

L'on tenait compte dans les équations précédentes de la quantité de chaleur gagnée par le thermomètre calorimétrique et celle perdue par la fiole ou le tube en platine et son thermomètre. Quand le corps était insoluble dans l'eau, il était directement projeté dans le calorimètre.

MODE OPÉRATOIRE. — *Chaleur spécifique à l'état solide.* — Le corps, refroidi dans une enceinte métallique placée dans un mélange réfrigérant, était plongé rapidement dans le calorimètre, dont l'eau avait été amenée à une température inférieure à celle de la fusion de l'acide.

Dans certains cas, pour éviter le dépôt de rosée produit par la condensation de la vapeur d'eau, nous avons dû placer dans la première enceinte du calorimètre un vase contenant de l'acide sulfurique concentré.

Chaleur spécifique à l'état liquide. — Le corps chauffé dans une étuve à eau jusqu'à ce que sa température fût constante, était rapidement immergé dans l'eau du calorimètre, dont la température était supérieure à celle du point de fusion.

Pour les acides dont le point de fusion n'est pas supérieur à 15° , on laissait le calorimètre prendre la température du Laboratoire et l'expérience se faisait facilement.

Pour ceux dont la température de fusion était notablement supérieure à celle du Laboratoire, il était nécessaire de chauffer le calorimètre.

Pour cela, de la vapeur d'eau produite par une petite chaudière était envoyée dans la dernière enceinte, où elle se condensait et dont elle élevait la température ; la masse d'eau échauffée rayonnait ainsi de la chaleur sur le calorimètre, et l'on faisait la détermination quand, en suivant la marche du thermomètre calorimétrique, l'on voyait que la chaleur perdue par le calorimètre était sensiblement égale à celle que lui envoyait l'enceinte ; grâce à ce dispositif, il nous a été facile de prendre des chaleurs spécifiques dans les environs de 50° avec

des corrections de refroidissement peu considérables eu égard à la température de l'expérience. A des températures plus élevées, l'eau de l'enceinte était portée à 95° - 100° ; nous attendions un temps suffisant pour que le refroidissement fût constant.

Lecture des thermomètres. — Le thermomètre calorimétrique étant placé dans le calorimètre et l'acide dans l'enceinte à température constante, l'on notait au même instant la température du thermomètre calorimétrique et celle du thermomètre plongé dans l'acide ; après avoir bien agité, on laissait écouler un espace de temps de 10 minutes, et, à la dixième minute, on lisait de nouveau rapidement les deux thermomètres dont on notait les indications, et l'on immergeait rapidement la fiole dans l'eau. Alors, de minute en minute, l'on inscrivait les températures données par les deux instruments et l'on arrêtait l'expérience au moment où les thermomètres ne différaient pas de plus d'un degré ; à ce moment, on sortait la fiole, l'on agitait le calorimètre et, dix minutes après, l'on notait la température de l'eau.

Correction du refroidissement. — Pour effectuer la correction du refroidissement, nous portions sur du papier quadrillé en abscisses, les températures initiales et finales et, en ordonnées, le refroidissement calculé en centième de degré pour chacune de ces deux températures ; on joignait par une ligne droite et l'on pouvait évaluer le refroidissement pour chacune des températures relevées à chaque minute pendant l'expérience ; la somme algébrique de ces corrections, tantôt positives, tantôt négatives, donnait avec une approximation suffisante la correction totale.

Nous ajouterons enfin que les fioles jaugées, les thermomètres, l'eau distillée et les acides étaient placés à demeure dans la pièce calorimétrique, de manière à bien y prendre la température.

Les acides étaient pesés dans la fiole ou le tube. Dans cer-

tains cas, la quantité d'eau du calorimètre, vu les écarts de température et l'évaporation sensible, était toujours pesée et non mesurée.

Méthode du refroidissement — Thermo-calorimètre de Regnault

Le thermo-calorimètre de Regnault est constitué par un thermomètre à alcool dont le réservoir creux, fermé par un bouchon à l'émeri, peut recevoir la substance sur laquelle on veut expérimenter et dont la tige, recourbée et terminée par un réservoir plus petit, porte un certain nombre de divisions équidistantes.

La méthode sur laquelle est basé l'emploi de cet instrument consiste à comparer les temps pendant lesquels des corps échauffés, en se refroidissant dans des conditions identiques, subissent un égal abaissement de température.

Les poids et les capacités calorifiques de deux corps placés dans des conditions identiques présentant seuls quelque différence, il est facile de démontrer que les temps x et x' mis par ces substances à se refroidir d'un même nombre de degrés sont proportionnels aux produits $P C$ et $P' C'$ de leurs poids par leurs capacités calorifiques.

On a donc, en appelant K la valeur en eau des accessoires de l'appareil :

$$\frac{PC + K}{P'C' + K} = \frac{x}{x'} \quad (1)$$

La quantité K peut se déterminer par le calcul direct, en tenant compte du poids de ses éléments, mais l'on préfère la déterminer par une expérience préliminaire ; pour cela, on note le temps y que l'appareil vide, placé dans les mêmes conditions, met à descendre des mêmes degrés ; l'on a alors :

$$\frac{Pc + K}{K} = \frac{x}{y} \quad (2)$$

Des deux relations (1) et (2) l'on tire :

$$\frac{PC + K}{x} = \frac{P'C' + K}{x'} = \frac{K}{y}$$

d'où en éliminant K :

$$C = \frac{P'C'}{P} \times \frac{x-y}{x'-y}$$

L'on voit qu'il suffit donc de connaître la chaleur spécifique C' de l'un des corps pour en déduire la chaleur spécifique inconnue C.

Dans ce but l'on fait trois expériences, et l'on note les temps y , x' et x que le thermomètre met à descendre d'une division N à une autre division M : 1° quand il est vide, 2° quand il contient un poids P' d'eau, 3° quand il contient un poids P du corps ; la chaleur spécifique de l'eau C' étant égale à, 1 la formule devient enfin :

$$C = \frac{P'}{P} \times \frac{x-y}{x'-y}$$

Mode opératoire. — L'appareil, pesé une fois pour toutes, était rempli du liquide sur lequel on voulait opérer, on le laissait prendre la température du laboratoire (15° environ), de manière à ce qu'il soit bien équilibré ; l'alcool remplissait alors une partie du réservoir supérieur ; on le pesait pour savoir le poids de la substance qu'il contenait et on le transportait dans l'enceinte à 0°. Au moyen d'une lunette placée à deux mètres de distance, l'on suivait la marche descendante du thermomètre ; au moment où l'extrémité de la colonne passait devant la division N, l'on mettait en marche un compteur à secondes et on l'arrêtait au moment du passage à la division M.

L'enceinte à 0° était constituée par un ancien calorimètre de Lavoisier et Laplace. Dans une première chambre enduite de noir de fumée, d'une capacité de 3 décimètres cubes

environ, desséché au moyen de SO^4H^2 concentré, hermétiquement close, dans laquelle était placé le réservoir thermo-calorimètre et celui d'un thermomètre destiné à donner la température, les deux tiges passaient à frottement dur dans un bouchon en liège destiné à intercepter toute communication avec l'extérieur. Cette première enceinte était complètement entourée de glace pilée (5 kgr environ), placée dans une chambre extérieure munie d'un couvercle et le tout était, enfin, placé dans une caisse remplie de sciure de bois ; l'on attendait, avant de commencer une expérience, que l'enceinte fût bien à 0° , enfin l'on opérait dans une petite pièce exclusivement réservée à ces mesures et où les variations de température étaient très faibles.

L'on faisait ainsi, pour le même poids d'acide, de 12 à 20 déterminations et l'on prenait une moyenne.

Nous n'avons opéré ainsi que pour les acides liquides, dans les environs de 0° , ou restant en *surfusion* à cette température et dont le nombre est fort restreint ; les résultats ont été joints à ceux obtenus par la méthode des mélanges.

Il est intéressant de signaler ici l'emploi de cet appareil pour prendre la chaleur spécifique des corps surfondus, la température baissant, en effet, très lentement, et, le corps sur lequel on opère étant à l'abri de toute agitation, on conçoit qu'il reste facilement en surfusion ; au moment où la solidification se produit, la colonne du thermo-calorimètre, remontant rapidement, avertit l'opérateur du changement d'état.

Toutes les fois qu'il sera applicable, le thermo-calorimètre sera préférable à la méthode des mélanges, qui, ainsi que l'a fait observer récemment M. L. Bruner (C.R.A.S., 29 avril 1895), exige des précautions opposées à celles qu'il faut observer pour provoquer la surfusion.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES CHALEURS SPÉCIFIQUES
DES ACIDES GRAS

L'on sait que la chaleur spécifique d'un corps varie avec la température ; aussi, avons-nous pensé qu'il était utile de consacrer quelques développements aux variations que subit la chaleur spécifique des acides acétique et formique qui ont été étudiés par un grand nombre d'auteurs.

Chaleur spécifique de l'acide acétique. — De nombreuses déterminations ont été publiées pour cet acide ; nous les donnons ci-dessous en y ajoutant nos observations personnelles et en les classant d'après la température moyenne de l'observation.

État physique	Limites de température	Température moyenne	Chaleur spécifique	Ch. spécif. moléculaire	Observateurs
Liquide	26 à 96°	61°	0,522	31,3	Berthelot.
id.	16 à 92°	54°	0,536	32,1	Guillot.
id.	0 à 100°	50°	0,497	29,8	Petterson.
id.	21 à 52°	37,5	0,4932	29,6	Marignac.
id.	24 à 45°	34,5	0,509 ?	30,5	Kopp.
id.	15 à 20°	17,5	0,462	27,7	Regnault.
Surfondu	12 à 21°	17,5	0,473	28,38	Guillot.
Solide	4 à 8°	6°	0,618	37,0	id.

Sauf quelques exceptions pouvant provenir, soit d'erreurs expérimentales, soit d'impuretés dans les acides employés, l'on peut dire que, d'une manière générale, la chaleur spécifique de l'acide acétique va en diminuant à mesure que la température s'abaisse ; à l'état surfondu, elle paraîtrait un peu plus élevée, mais elle augmente considérablement lorsque l'acide passe à l'état solide.

Il nous paraît intéressant de signaler que le phénomène inverse se produit lorsque l'acide acétique est pris à l'état de vapeur. MM. Berthelot et Ogier ont montré, en effet, que la

chaleur spécifique décroît très rapidement à mesure que la température s'élève :

Vers 129° . . .	chaleur spécifique moléculaire =	90,1
» 160° . . .	» » »	= 76,2
» 200° . . .	» » »	= 57°
» 240° . . .	» » »	= 38,2
» 280° . . .	» » »	= 28,5

Ces anomalies dans la chaleur spécifique nous paraissent devoir être rapprochées de celles que Cahours a observées pour les densités de vapeur ; ces dernières ne deviennent, en effet, normales qu'à une température de 100° environ au-dessus du point d'ébullition. Si l'on admet que vers 280° la chaleur spécifique des vapeurs d'acide acétique est devenue normale, il est au moins curieux de constater que la chaleur spécifique moléculaire est devenue sensiblement égale à la chaleur spécifique moléculaire de l'acide liquide.

Chaleur spécifique de l'acide formique. — L'on n'a publié que deux déterminations pour cet acide. Les nombres que nous avons trouvés se confondent avec ceux de Petterson ; mais à l'état surfondu nous avons trouvé une légère augmentation ; à l'état solide, la chaleur spécifique est beaucoup plus forte. Ces résultats sont identiques à ceux que nous avons signalés plus haut pour l'acide acétique.

Etat physique	Limites de température	Température moyenne	Chaleur spécifique	Observations
Liquide	0 à 100°	50°	0,518	Petterson.
id.	20 à 80°	50°	0,517	Guillot.
id.	24 à 45°	34°,5	0,536 (?)	Kopp.
id.	0 à 47°	23°,5	0,512	Petterson.
Liquide et surfondu	3 à 26°	15°,5	0,514	Guillot.
Surfondu. . . .	3 à 7°	5°	0,544	id.
Solide	— 5 à + 5°	0°	0,656	id.

CHALEURS SPÉCIFIQUES

ACIDES	MÉTHODE DES MÉLANGES					THERMO CALORIMÈTRE	
	SOLIDES	LIMITES DE TEMPÉRATURE	LIQUIDES	LIMITES DE TEMPÉRATURE	MOLECULAIRES	LIQUIDES	
Formique. C ¹	0,656	— 5° à + 5°	0,5243	3° à 80°	24,407	0,544	3 à 7°
Acétique. C ²	0,627	+ 4 à + 8°	0,5367	10 à 90°	32,202	0,473	12 à 21°
Propionique. C ³	"	"	0,5359	35 à 105°	39,656	0,4304	3 à 7°
Butyrique. C ⁴	"	"	0,5256	24 à 97°	46,253	0,446	<i>id.</i>
Valérique. C ⁵	"	"	0,590	23 à 93°	60,48	0,4805	<i>id.</i>
Caproïque. C ⁶	"	"	0,5334	29 à 105°	61,874	0,4584	<i>id.</i>
Octanthylque. C ⁷	"	"	0,5579	— 7 à 25°	72,527	0,3496	<i>id.</i>
Caprylique. C ⁸	0,6296	— 11 à + 8°	0,545	90 à 16°	78,48	"	<i>id.</i>
Pelargonique C ⁹	"	"	0,599	95 à 16°	94,642	0,548	<i>id.</i>
Caprique. C ¹⁰	0,697	0 à 16°	0,5243	103 à 35°	90,48	"	"
Laurique. C ¹²	0,432	— 10 à 25°	0,572	100 à 40°	114,4	"	"
Myristique. C ¹⁴	0,405	— 10° à 25°	0,532	142 à 65°	121,296	"	"
Palmitique. C ¹⁶	0,484	— 10 à 25°	0,653	104 à 65°	167,468	"	"
Stéarique. C ¹⁸	0,397	0 à 30°	0,550	137 à 75°	456,2	"	"
Cérotique. C ²⁷	0,387	0 à 30°	0,607	124 à 80°	248,87	"	"

Chaleur spécifique des acides butyrique et valérique. — Ces acides n'ont donné lieu qu'à une détermination : M. Kopp a déterminé la chaleur spécifique de l'acide butyrique entre 21° et $45^{\circ} = 0,503$; Favre et Silbermann ont trouvé pour l'acide valérique 0,480.

Il n'a pas été publié de chaleur spécifique pour d'autres acides de la série grasse, c'est là ce qui a motivé notre travail, et tel est le point de départ de nos recherches thermiques sur les acides gras normaux.

Nous réunissons dans le tableau suivant les nombres que nous avons trouvés pour les acides pris à l'état liquide et à l'état solide par la méthode des mélanges, ainsi que ceux qui ont été déterminés à l'aide du thermo-calorimètre de Regnault à de basses températures et qui sont inférieurs aux premiers. Nous avons montré ci-dessus, à propos de l'acide formique et de l'acide acétique, que la chaleur spécifique diminue en même temps que la température, le fait est donc général pour tous ces acides.

Les conclusions que nous pouvons tirer de nos recherches sont les suivantes :

1° *Pour les 15 acides normaux que nous avons étudiés, les chaleurs spécifiques à l'état liquide varient fort peu, et peut-être les légères différences observées proviennent-elles de ce qu'il ne nous a pas été possible d'opérer toujours entre les mêmes limites de température, et cela à cause de l'élévation progressive du point de fusion ;*

2° *Les chaleurs spécifiques à l'état solide sont plus variables ; les premiers termes nous ont donné des nombres variant de 0,62 à 0,69, tandis que, pour les acides à poids moléculaires élevés, elles sont beaucoup plus faibles et tombent à 0,39 pour l'acide cérotique (C²⁷). Il en résulte que les chaleurs spécifiques à l'état solide sont tantôt supérieures, tantôt inférieures à la chaleur spécifique à l'état liquide ;*

3° *Les chaleurs spécifiques moléculaires calculées à l'aide des chaleurs spécifiques à l'état liquide vont en croissant à peu près régulièrement.*

CHAPITRE IV

SOLUBILITÉ ET CHALEUR DE DISSOLUTION

1^o SOLUBILITÉ DANS L'EAU A 15°. — Les premiers termes de la série sont solubles en toutes proportions dans l'eau ; puis, à partir de l'acide valérique jusqu'à l'acide caproïque, la solubilité va en diminuant, à mesure que le poids moléculaire augmente ; c'est ainsi que :

100 parties d'eau dissolvent 4 p. d'acide valérique

»

1 p. d'acide caproïque.

L'acide cœnanthylique est encore moins soluble et nous avons trouvé pour l'*acide caprylique* 0 gr. 0659 pour 100 gr. d'eau.

La solubilité est encore plus faible pour l'acide pèlargonique ; elle est presque nulle pour l'acide caprique ; enfin, à partir de l'acide undécylique, tous les acides supérieurs sont, ainsi que nous l'avons vérifié, complètement insolubles dans l'eau à 15°.

Nous les avons laissés, en effet, en contact avec de l'eau distillée pendant près d'un mois dans une étuve chauffée à 90° ; au bout de ce temps, nous les avons retirés ; et, après les avoir abandonnés deux jours à 15°, nous avons filtré pour isoler les particules solides ; le liquide n'a possédé aucune réaction acide. L'évaporation sous cloche, en présence d'acide sulfurique concentré, n'a laissé aucun résidu.

La solubilité dans l'eau s'accompagne de phénomènes thermiques qui ont été déterminés pour tous les acides qui se dissolvent en quantité suffisante.

Nous empruntons à la thèse de doctorat ès-sciences de M. Massol, le tableau suivant, qui donne les quantités de chaleur dégagées par la dissolution des poids moléculaires de chaque acide dans deux litres d'eau.

Chaleurs de dissolution dans l'eau des acides gras

ACIDES SOLIDES		ACIDES LIQUIDES	
		ACIDES NORMAUX	ACIDES NON NORMAUX
Acide formique — 2cal35 (B)		Acide formique 0cal41 (B)	»
— acétique — 2cal45 (B)		— acétique. 0,42 (B)	»
»		— propionique 0,62 (M)	»
»		— butyrique 1,00 (B)	»
»		»	Acide valérique ordinaire 0cal80 (B)
»		»	— triméthylacétique. 0,34 (B)
»		»	— caprylique..... 0,16 (M)

La chaleur de dissolution varie progressivement dans chaque série et augmente avec le poids moléculaire. Elle s'accompagne tantôt d'un dégagement, tantôt d'une absorption de chaleur ; c'est qu'en effet le phénomène calorifique observé est le résultat de deux actions : 1° la désagrégation de l'acide, qui absorbe de la chaleur ; 2° la formation d'un hydrate qui en dégage. La première domine lorsque l'acide est solide ; la seconde l'emporte au contraire si l'acide est liquide.

La chaleur de dissolution des acides valériques isomères n'est pas la même ; M. Massol a constaté le même fait pour les diacides isomériques.

2° ACTION DES DIVERS DISSOLVANTS. — L'on sait peu de choses sur la solubilité des acides gras dans les liquides ordinairement employés comme dissolvants ; nous donnons ci-dessous tous les renseignements que nous avons pu relever à ce sujet :

Acide acétique. — Se dissout en toutes proportions dans alcool, éther et liquides étherés. Insoluble dans le sulfure de carbone.

Acides propionique et butyrique. — Solubles dans alcool et éther.

Acides valériques. — Solubles en toutes proportions dans alcool et éther.

Acide caproïque. — Très soluble dans alcool absolu et éther.

Acide cétanthylique. — Soluble dans alcool et éther.

Acides caprylique et pélargonique. — Très solubles dans alcool et éther.

Acide caprique. — Soluble dans alcool et éther.

Acide laurique. — Très soluble dans alcool concentré et éther.

Acide myristique. — Très soluble alcool et éther.

Acide palmitique. — Très soluble alcool et éther bouillants.

Acide stéarique. — Très soluble alcool bouillant, très soluble éther pur. (De tous les acides gras qui entrent dans la composition des graisses, c'est le moins soluble dans les divers véhicules).

Acide cérotique. — Soluble à chaud dans alcool et éther.

En l'absence de données numériques, il est difficile de tirer une conclusion générale relative aux solubilités des acides gras ; il semble, cependant, que la solubilité dans l'alcool et l'éther diminue à mesure que le poids moléculaire augmente.

CHAPITRE V

CHALEUR DE NEUTRALISATION DES ACIDES GRAS

L'on appelle *chaleur de neutralisation* la quantité de chaleur dégagée par l'action de l'acide dissous sur une base dissoute.

Pour rendre les nombres trouvés comparables, l'on opère toujours sur le poids moléculaire de l'acide dissous dans 2 litres d'eau.

Si l'acide est peu soluble ou insoluble, l'on dissout la base dans 4 litres et l'on ajoute l'acide solide ; mais l'on tient compte alors de la chaleur de dissolution de l'acide.

Pour les bases bivalentes, qui sont peu solubles, on a dû employer des dilutions plus considérables : baryte (*pm* dans 6 li-

tres), strontiane (*pm* dans 10 litres), chaux (*pm* dans 25 litres).

Enfin, pour les bases insolubles, l'on dissout l'acide dans 4 litres et l'on ajoute un *équivalent* de base à l'état précipité.

Par suite de ces précautions l'on arrive toujours comme état final à obtenir le sel neutre dissous dans un volume d'eau parfaitement déterminé.

Les chaleurs de neutralisation des acides gras sont sensiblement constantes pour une même base et comprises entre $13^{\text{cal.}},5$ et $14^{\text{cal.}},5$ pour la potasse et la soude ; $12^{\text{cal.}}$ pour l'ammoniaque gazeuse ; $13^{\text{cal.}},5$ pour la baryte, la chaux, la strontiane ; $11^{\text{cal.}}$ pour le manganèse ; $6^{\text{cal.}},5$ pour le plomb et le cuivre ; $10^{\text{cal.}}$ pour le fer ; $9^{\text{cal.}}$ pour le zinc ; $4^{\text{cal.}},7$ pour l'argent.

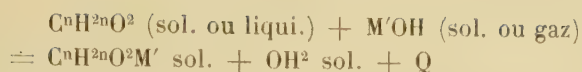
D'après les travaux de MM. Berthelot, Longuinine, Gal et Werner, les acides secondaires dégagent un peu moins de chaleur que les acides primaires, et les acides tertiaires un peu moins que les acides secondaires.

Ainsi, tandis que pour KOH ils ont trouvé une valeur à peu près constante de $14^{\text{cal.}},3$ et $14^{\text{cal.}},6$ pour les acides primaires, ils n'ont obtenu que $13^{\text{cal.}},9$ pour l'acide iso-butyrique qui est secondaire ; $13^{\text{cal.}},6$ pour l'acide triméthylacétique ; $12^{\text{cal.}},9$ pour l'acide sorbique, qui sont tous deux tertiaires.

En résumé l'on peut dire que : « *Les chaleurs de neutralisation varient peu pour les divers acides gras connus.* »

CHALEUR DE FORMATION DES SELS A L'ÉTAT SOLIDE. — M. Berthelot, après avoir déterminé la chaleur de formation des sels de potasse et de soude de quelques acides gras, a énoncé les conclusions suivantes : « *La chaleur de formation à l'état solide des sels neutres fournis par une même base avec une série d'acides est de même ordre de grandeur.* »

Nous empruntons à la thèse de M. Massol les tableaux suivants, qui donnent les quantités de chaleur dégagées par la formation des sels de soude et de potasse d'après la formule générale :



	Acide solide		
	KOH sol.	NaOH sol.	AzH ³ gaz.
Acide Formique. . .	+ ^{cal} 25,8 (B)	+ ^{cal} 22,6 (B)	+ ^{cal} 21,25 (B)
— Acétique . . .	+ 21,9 (B)	+ 18,22 (B)	+ 18,42 (B)
— Propionique .	»	»	»
— Butyrique. . .	»	»	»
— Isovalérique .	»	»	»
— Triméthylacétique .	+ 20,5 (B)	»	»
— Benzoïque . .	+ 22,5 (B)	+ 17,4 (B)	»

	Acide liquide		
	KOH sol.	NaOH sol.	AzH ³ gaz.
Acide Formique. . .	+ ^{cal} 28,30	+ ^{cal} 25,22	+ ^{cal} 23,3 (B)
— Acétique . . .	24,4	20,73	20,6 (B)
— Propionique .	24,44 (M)	21,27 (M)	»
— Butyrique. . .	»	21,07	»
— Isovalérique .	»	18,6	17,5 (B)

« 1° Ainsi que l'a fait observer M. Berthelot, l'acide formique dégage une quantité de chaleur plus considérable que ses homologues supérieurs ; M. Massol a montré qu'il en était de même pour l'acide oxalique, premier terme de la série des diacides à fonction simple.

Dans le cas particulier où le radical hydrocarboné est remplacé par de l'hydrogène (acide formique), la valeur de la fonction acide est augmentée d'environ + 4 calories.

2° Les autres acides gras normaux : acétique, propionique, butyrique et l'acide benzoïque (série arom.), dégagent sensiblement les mêmes quantités de chaleur : + 22 calories pour la chaleur de formation des sels de potasse ; + 18 calories pour les sels de soude, etc., tous les corps étant pris à l'état solide. »

CHALEUR DE FORMATION A PARTIR DES ÉLÉMENTS. — (Carbone à l'état de diamant, O et H gazeux). Les données relatives aux

acides gras ont été déterminées par M. Berthelot. Nous donnons dans le tableau ci-dessous les nombres qui ont été publiés. (*Ag. chimiste*, 1895, p. 134.)

		CHALEUR DE FORMATION			
		<i>Le produit étant</i>			
		Gazeux	Liquide	Solide	Dissous
		cal.	cal.	cal.	cal.
Acide formique	$C + H^2 + O^2$	+ 90,7	+ 101,5	+ 104	+ 101,6
— acétique	$C^2 + H^4 + O^2$	107,4	117,2	119,7	117,6
— propionique	$C^3 + H^6 + O^2$	»	123	»	»
— butyrique	$C^4 + H^8 + O^2$	118,5	128,5	»	129,5
— isobutyrique	$C^4 + H^8 + O^2$	»	135,4	»	»
— valérique	$C^5 + H^{10} + O^2$	148,9	159,5	150,3	»
— caproïque	$C^6 + H^{12} + O^2$	»	149,8	»	»
— caprylique	$C^8 + H^{16} + O^2$	»	167,7	»	»
— nonylique	$C^9 + H^{18} + O^2$	»	182,3	»	»
— laurique	$C^{12} + H^{24} + O^2$	»	»	199,2	»
— myristique	$C^{14} + H^{28} + O^2$	»	»	224,4	»
— palmitique	$C^{16} + H^{32} + O^2$	»	»	241	»
— stéarique	$C^{18} + H^{36} + O^2$	»	»	260,4	»

Il est facile de constater, en examinant ce tableau, que les quantités de chaleur dégagées vont en augmentant avec le poids moléculaire ; cependant les différences pour chaque CH^2 ne sont pas constantes. L'on peut observer également que les acides butyrique et iso-butyrique ne dégagent pas la même quantité de chaleur, l'acide *iso* dégage plus que le *normal*.

Chaleur de combustion. — Les chaleurs de combustion ont été déterminées, sous pression constante, à l'aide de la bombe calorimétrique par M. Berthelot, les corps étant pris dans leur état actuel, il a trouvé ainsi :

	cal.		Différences
Acide formique	61,7 (liq.)		
— acétique	209,4	—	. . 147,7
— propionique	366,9	—	. . 157,5
— butyrique	524,7	—	. . 157,8
— valérique	674	—	. . 149,3
— caproïque	830	—	. . 156
— caprylique	1138,7	—	. . 308,7 = 2 × 154,35
— nonylique	1287,4	—	. . 148,7
— laurique	1759,7	—	. . 472,3 = 3 × 157,4
— myristique	2061,8	—	. . 302,1 = 2 × 151,05
— palmitique	2371,8	—	. . 310, = 2 × 155
— stéarique	2678,9	—	. . 307,1 = 2 × 153,5

En moyenne pour chaque CH^2 en plus, la chaleur de combustion est de $153^{\text{cal.}}$. Les nombres trouvés s'éloignent fort peu de cette moyenne.

Les deux acides butyrique et iso-butyrique ont sensiblement la même chaleur de combustion (normal = 524,7 — Iso = 517,8).

CHAPITRE VI

FUSION ET CHALEURS LATENTES DE FUSION

GÉNÉRALITÉS.— La fusion est une propriété spéciale aux solides, elle se produit quand on chauffe un de ces corps à une température qui est toujours la même pour une même substance. Cette température fixe s'appelle la *température de fusion* ou le *point de fusion*.

La fusion est pour les solides ce que la volatilisation est pour les liquides.

La fusion, comme la vaporisation, dépend de la pression ;

mais les molécules, dans le premier cas, étant très rapprochées, des pressions énormes sont nécessaires pour obtenir un résultat appréciable ; aussi dans les conditions ordinaires peut-on négliger les faibles variations que subit la pression atmosphérique ; il n'en est pas de même pour la vaporisation.

La fusion est une propriété physique qui permet bien souvent de caractériser rapidement la nature de beaucoup de corps ou de les différencier ; c'est avec le point d'ébullition un moyen commode et sûr pour vérifier la pureté de produits organiques sans avoir recours à une analyse chimique toujours fort longue et très délicate.

MODE OPÉRATOIRE.— *La température de fusion est supérieure à 15°.*— Beaucoup de procédés ont été indiqués pour prendre les points de fusion ; mais le plus pratique, à notre point de vue, est celui qui consiste à placer une parcelle d'un corps à la surface d'un bain de mercure lentement chauffé et dont la température est donnée par un thermomètre très sensible.

L'avantage de ce mode opératoire consiste en ce qu'il n'exige que quelques centigrammes de substance. C'est le procédé que nous avons employé pour les acides gras, solides au-dessus de 15°.

La température de fusion est inférieure à 15°.— Pour les acides dont le point de fusion est inférieur à 15° nous introduisons 15 à 20 gr. du corps dans un tube à essai fermé par un bouchon paraffiné traversé par un thermomètre à alcool dont le réservoir était complètement entouré par l'acide. Nous plaçons le tout dans un mélange réfrigérant (glace et sel marin), et, quand le corps s'était pris en masse, nous agitions le tube dans l'air ; l'acide ne tardait pas à fondre, le thermomètre devenait stationnaire, nous lisions alors la température. Nous avons opéré ainsi pour les acides : *formique, acétique, caprylique, pélargonique.*

Solidification des acides caproïque, œnanthylique, propio-

NIQUE, BUTYRIQUE, ISO-BUTYRIQUE, VALÉRIQUE, ISO-VALÉRIQUE.
— Ces acides étant restés liquides dans notre mélange réfrigérant à -14° nous les avons laissés pendant un mois en les agitant de temps en temps dans un bain de chlorure de calcium à -20° (1).

Les acides *cœnanthylique* et *caproïque* ont fini par se prendre en masse ; nous avons pu alors déterminer leur température de fusion.

Les acides *propionique*, *iso-valérique*, *valérique*, *iso-butyrique*, dont la température de fusion est inférieure à -21° , ne se sont point congelés ; nous sommes cependant parvenus à les solidifier avec M. le professeur Massol par les deux procédés suivants :

Pour les acides *propionique* et *iso-valérique*, on dirigeait sur le tube les contenant un jet de chlorure de méthyle liquide qui abaissait la température à -55° , ces deux acides se sont solidifiés et nous avons observé leur température de fusion.

Propionique — $36^{\circ}5$

Iso-valérique — 51° .

L'acide *valérique normal* et l'acide *iso-butyrique* enfermés dans un tube à essai ont été placés dans une éprouvette à pied, dans laquelle nous avons fait un mélange de neige d'anhydride carbonique et d'éther ordinaire ; nous avons disposé le tout sous la cloche d'une machine pneumatique et nous avons fait le vide. Nous avons atteint ainsi une température de 95° au-dessous de 0° sous la pression de 2^{mm} de mercure ; nous avons laissé rentrer l'air et nous avons sorti l'éprouvette de la cloche. Notre acide était solidifié et le thermomètre ne pouvait pas se détacher de sa masse ; laissant remonter lentement le thermo-

(1) Ce bain a été mis gracieusement à notre disposition par MM. Pagès et Rocou, directeurs de l'usine frigorifique de Montpellier, qui ont bien voulu immobiliser pour nous un de leurs bacs ; nous sommes heureux de leur adresser ici tous nos remerciements.

mètre, nous avons pris la température de fusion, qui a été trouvée de — 58°5.

L'acide iso-butyrique a commencé à se solidifier à — 82°6 ; le thermomètre est remonté à — 79°, puis la température s'est de nouveau abaissée. La température de fusion a été trouvée de — 79°.

Voici les nombres observés pour nos différents acides :

Acide Formique	— 7°5	Acide Acétique	+ 16°5
— Propionique	— 36°5	— Butyrique	— 4°5
— Valérique	— 58°5	— Caproïque	— 2°
— OEnanthylique	— 10°	— Caprylique	+ 13°2
— Pélargonique	+ 9°	— Caprique	+ 30°
— Laurique	+ 43°5	— Myristique	+ 53,8
— Palmitique	+ 61°5	— Stéarique	+ 69,1
— Cérotique	+ 78°		

RELATION ENTRE LA COMPOSITION CHIMIQUE ET LE POINT DE FUSION. — *Composés organiques en général.* — On a formulé quelques règles sur la température de fusion des divers composés organiques. L'on peut dire qu'elle croît en général avec la complication moléculaire ; cependant il existe d'assez nombreuses exceptions : c'est précisément le cas des acides gras, que nous étudions dans ce travail. Nous allons citer sommairement quelques-unes de ces exceptions.

M. Jungfleisch a montré des rapports intéressants entre les points de fusion des dérivés de la benzine.

Nous prendrons comme exemple les dérivés chlorés : leur fusibilité diminue à mesure que la chloruration est plus avancée, mais d'une façon irrégulière au premier aspect. Une loi simple se manifestera, au contraire, aussitôt qu'on aura séparé les produits de substitution d'un ordre pair de ceux d'un ordre impair, comme dans le tableau suivant :

Points de fusion	Différences	Points de fusion	Différences
— 40°. . . C ⁶ H ⁵ Cl	} 37°	+ 33°. . . C ⁶ H ⁴ Cl ²	} 86
+ 17°. . . C ⁶ H ³ Cl ³		+ 139°. . . C ⁶ H ² Cl ⁴	
+ 74°. . . C ⁶ HCl ⁵	} 37°	+ 226°. . . C ⁶ Cl ⁶	} 87

(Wurtz, *Dict.*)

Pour chacune des séries paire et impaire la différence entre les points de fusion est constante.

M. Baëyer, en 1877, au sujet de la fusibilité dans la série oxalique, fait les remarques suivantes : « 1° Les termes qui renferment un nombre pair d'atomes de carbone ont un point de fusion plus élevé que ceux qui renferment un nombre impair d'atomes de cet élément ; 2° dans la série des acides impairs, le point de fusion va en s'élevant, tandis qu'il s'abaisse dans la série des acides pairs, de telle sorte que, dans les deux séries, on s'approche d'une certaine valeur moyenne.

M. L. Henry, revenant sur ce sujet et considérant les cinq premiers acides de la série oxalique, fait remarquer que les abaissements du point de fusion se produisent lors du passage d'un acide à nombre pair d'atomes de carbone à un acide à nombre impair ; la relation inverse s'accompagnant, au contraire, d'un relèvement dans le point de fusion.

Ces variations, paraissant au premier abord se produire au hasard, sont régulières.

L'addition de CH² transformant un acide pair en un acide impair abaisse le point de fusion d'environ 80° ; et, transformant un terme impair en un terme pair, l'élève, au contraire, d'environ 48°.

Si l'on répartit donc le nombre des acides en deux séries partielles : l'une paire, l'autre impaire, chaque terme différant de son voisin par un double chaînon — CH² — CH² —, il est bien remarquable que, dans chacune de ces séries, cette différence de composition entraîne, dans la fusibilité, une différence d'un même nombre de degrés, environ 32°.

M. Henry a étudié, en outre, les éthers biméthyliques et les amides solides de la série oxalique et est arrivé à constater qu'il existe entre eux, quant à la fusibilité, des relations du même ordre.

Précédemment, du reste, M. Henry avait fait une remarque analogue, au sujet toujours de l'alternance, dans la série oxalique, quant à la solubilité.

Etudiant la variation des propriétés physiques dans les dérivés chloro-acétiques, le même auteur fait remarquer aussi des variations alternantes dans la fusibilité et la solubilité de ces acides.

Enfin une différence alternante aussi très marquée a été signalée entre les dérivés chlorés du méthane, quant à leur action physiologique, par MM. Regnault et Villejean.

Cette alternance remarquable entre les composés renfermant un nombre pair d'atomes de carbone et ceux qui en renferment un nombre impair, se retrouve dans les acides de la série grasse.

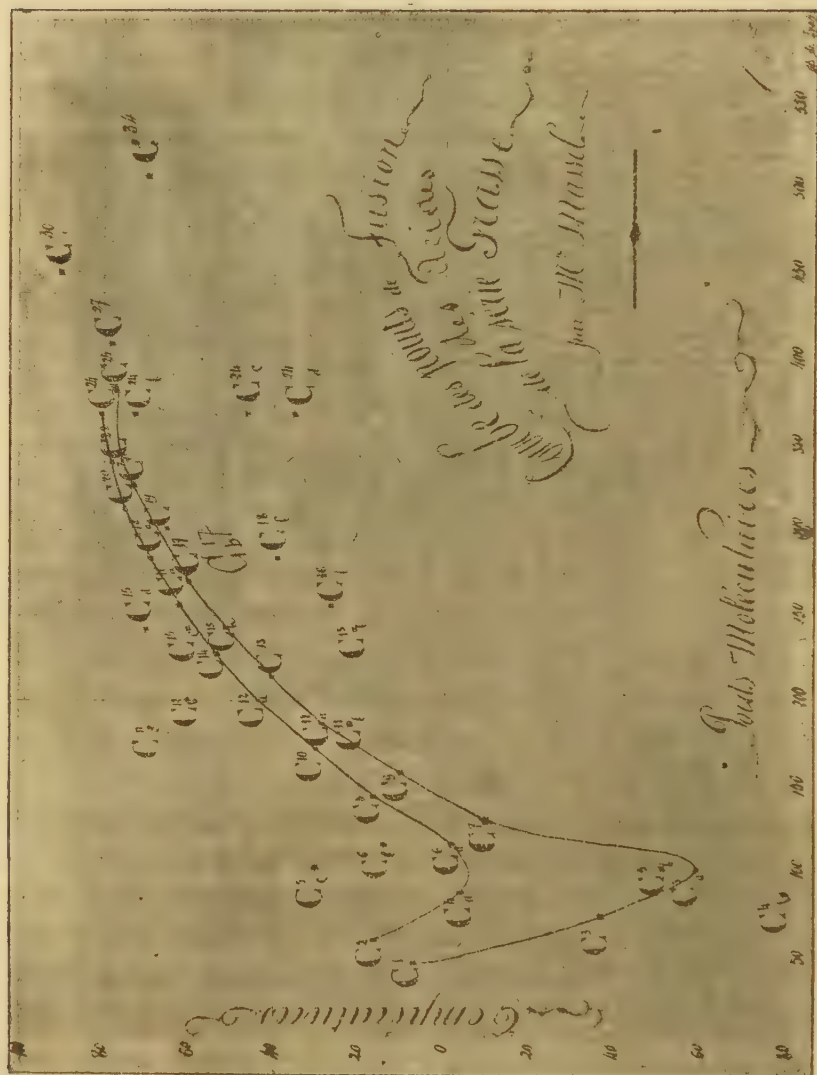
Baëyer l'a signalé le premier en 1877, en comparant les dix premiers termes de la série. « Les acides à nombre impair d'atomes de carbone fondent à une température plus basse que les acides à nombre pair qui les précèdent. » Il avait publié le tableau suivant, dans lequel il avait négligé l'acide formique :

$C^2H^4O^2$	— a. acétique	— + 17°	$C^3H^6O^2$	— a. propionique	— insolidifiable à — 21°
$C^4H^8O^2$	— a. butyrique	— 0°	$C^5H^{10}O^2$	— a. valérique	— insolidifiable à — 10°
$C^6H^{12}O^2$	— a. caproïque	— — 2°	$C^7H^{14}O^2$	— a. œnanthylique	— — 10°,5
$C^8H^{16}O^2$	— a. caprylique	— + 16°	$C^9H^{18}O^2$	— a. pélargonique	— + 12°
$C^{10}H^{20}O^2$	— a. caprique	— + 30°			

Tout récemment, M. Massol, se proposant d'effectuer des recherches thermiques sur les acides gras, eut l'idée de faire ses déterminations à une température, pour chaque corps équidistante de son point de fusion et de son point d'ébullition,

afin d'avoir des nombres comparables. Dans ce but, il porta sur du papier quadrillé : d'une part, les poids moléculaires en abscisses, et en ordonnées, les températures de fusion et d'ébullition ; mais, tandis que les points d'ébullition se trouvaient sur une ligne sensiblement droite, il n'en était plus de même pour les points de fusion. Si, en effet, l'on joint l'un à l'autre les points donnés pour chaque acide, en suivant l'ordre des points moléculaires croissants, on obtient une ligne brisée en forme de dents de scie qui ne permet de tirer aucune conclusion. Cependant, comme l'a fait M. Massol, si, au lieu de relier chaque point l'un à l'autre, l'on joint seulement les points correspondants, d'une part, aux acides renfermant un nombre pair d'atomes de carbone, ceux correspondants aux acides en renfermant un nombre impair de l'autre, l'on obtient deux courbes qui, sans être parallèles, ont la même allure et présentent chacune un minimum à -4° pour l'acide butyrique, à $-58^{\circ},5$ pour l'acide valérique en C^5 . Poursuivant plus loin son travail, M. Massol a recherché les points de fusion de tous les acides gras normaux et non normaux et a constaté que le point de fusion n'est connu que pour 43 de ces acides qu'il a groupés dans les deux séries suivantes :

C^1 acide formique	— $7^{\circ},5$	C^2 acide acétique	— + $16^{\circ},5$
C^3 — propionique	— — $36^{\circ},5$	C^4 — butyrique	— — 4°
C^5 — valérique	— — $58^{\circ},5$	C^6 — caproïque	— — 2°
C^7 — cœnanthique	— — 10°	C^8 — caprylique	— + $16^{\circ},5$
C^9 — pèlargonique	— + 10°	C^{10} — caprique	— + 30°
C^{11} — undécylrique	— + $28^{\circ},5$	C^{12} — laurique	— + $43^{\circ},5$
C^{13} — tridécylrique	— + $40^{\circ},5$	C^{14} — myristique	— + $53^{\circ},8$
C^{15} — penta-décylrique	— + 51°	C^{16} — palmitique	— + 62°
C^{17} — margarique	— + 60°	C^{18} — stéarique	— + 69°
C^{19} — nono-décylrique	— + $66^{\circ},5$	C^{20} — arachique	— + 75°
C^{21} — médullique	— + 73°	C^{22} — bènique	— + 78°
C^{23} — inconnu		C^{24} — lignocérique	— + $80^{\circ},5$
C^{25} — hyénique	— + $77^{\circ},5$	C^{26} — inconnu	
C^{27} — cérotique	— + 78°	C^{28} — inconnu	



Les deux courbes tracées en reliant ces deux séries sont régulières et s'infléchissent peu à peu, les différences entre deux termes consécutifs de chaque série allant en diminuant progressivement et semblent tendre vers un maximum qui paraît atteint par l'acide cérotique (C²⁷); « mais il est impossible dit M. Massol, d'être affirmatif, car l'on ne connaît comme termes supérieurs que l'acide mélissique en C³⁶, un acide non normal en C³⁴ et l'acide théobromique en C⁷³ ».

Si l'on considère en outre les acides normaux bien connus (les 9 premiers termes et l'acide undécylique) et les acides non normaux de synthèse, on s'aperçoit que les premiers se trouvent sur la courbe, tandis que les seconds en sont complètement en dehors.

De cette observation, M. Massol conclut qu'on peut distinguer parmi plusieurs isomères de constitution inconnue quel est celui qui est normal.

« Par exemple, dit-il, parmi les quatre acides en C²⁴ ayant tous des points de fusion différents : *a. lignocérique* + 80°5, *a. carnaubique* + 72,5, *a. paraffinique* + 46°, *a. ginkgoïque* + 35°, je suis amené à considérer l'*a. lignocérique* comme normal, parce qu'il se trouve sur la courbe des acides normaux. Je conclus de même que les acides *laurique, arachique, médullique, lignocérique, hyénique, cérotique*, sont des acides normaux. »

En dehors de 25 acides dont les points de fusion se trouvent sur les courbes, M. Massol signale les 18 suivants, dont les points de fusion sont connus et 4 qui n'ont pas été solidifiés à — 10° ou — 20°.

C ⁴	b iso-butyrique	— —	79°
C ⁵	b iso-valérique	— —	51° — c triméthylacétique + 30°
C ⁶	diéthylacétique liq. à	—	15° — b diméthylacétique + 14°
C ⁷	méthyl-diéthylacétique liq. à	—	20°
C ⁹	iso-nonylique liq. à	—	11°
C ¹¹	c méthyl-dibutylacétique	+ 68° — b. umbellique	+ 22°

C ¹² b hordéique	+ 60°	
C ¹⁴ heptylpentylacétique liq. à — 10°		
C ¹⁵ b iso-cétique	+ 21°	— d agaricique + 70°
C ¹⁵ c pentadécyclique de Liebermann	+ 60°	
C ¹⁶ b diheptylacétique	+ 26°,5	
C ¹⁷ b daturique	+ 55°	
C ¹⁸ b dioctylacétique	+ 39°	
C ²⁴ b carnaubique	+ 72°,5	c paraffinique + 46°
C ²⁴ d ginkgoïque	+ 35°	
C ³⁰ mélissique	+ 90°	
C ³⁴ dicéthylacétique	+ 69°,5	
C ⁶⁴ théobromique	+ 72°,5	

Ces acides, pour la plupart produits de synthèse, n'étant pas normaux, M. Massol est amené à déduire que ceux qui ont été retirés des végétaux : *A. umbellique*, *hordéique*, *agaricique*, *daturique*, *carnaubique*, *ginkgoïque*, ainsi que l'acide *paraffinique*, produit d'oxydation de la paraffine, ne sont par suite pas normaux. La comparaison du point de fusion de l'acide normal avec celui de ses isomères ne permet pas, vu le nombre restreint d'acides connus, de trouver une relation entre la structure moléculaire et les points de fusion, relation que M. Massol dit devoir exister.

Résumant les intéressants résultats de cet expérimentateur, nous sommes conduits avec lui à observer deux séries très nettement marquées, l'une pour les acides à nombre pair, l'autre pour les acides à nombre impair d'atomes de carbone.

Partant des acides formique et acétique, l'addition de CH² détermine d'abord un abaissement du point de fusion, puis une élévation, mais les différences observées pour chaque CH² vont en décroissant, et les températures de fusion semblent tendre vers un maximum.

La régularité du phénomène permet de prévoir la constitution normale ou anormale de certains acides à poids moléculaires très élevés.

CHALEUR LATENTE DE FUSION. — Nous avons vu que tout corps soumis à l'action de la chaleur devient liquide à une température dite de fusion, laquelle demeure fixe pendant toute la durée de la liquéfaction. Tandis que celle-ci a lieu, il s'opère un travail moléculaire intérieur qui absorbe une certaine quantité de chaleur appelée *chaleur latente de fusion* ou simplement *chaleur de fusion*.

Pour en revenir à la définition classique : on appelle *chaleur latente de fusion* la quantité de chaleur nécessaire pour fondre 1 kil. ou 1 gr. d'un corps sans élévation de température.

On exprime cette quantité de chaleur en calorie ; dans tout ce travail, nous avons adopté la *calorie-gramme* ou *petite calorie*.

Si l'on prend un corps liquide à la température T , solide à θ , il faudra dans l'équation générale de la méthode des mélanges tenir compte : 1° de sa chaleur spécifique à l'état liquide jusqu'à son point de fusion ; 2° de sa chaleur latente de fusion ; 3° de sa chaleur spécifique à l'état solide de son point de fusion à la température θ ; et, dans ce cas, on écrira :

Quantité de chaleur perdue par le corps pour passer de T à la température de fusion + quantité de chaleur dégagée par le corps pendant la solidification sans changement de température + quantité de chaleur perdue par le corps pour passer de la température de fusion à θ = Quantité de chaleur gagnée par eau + calorimètre.

En d'autres termes, soient : P le poids du corps, C sa chaleur spécifique à l'état solide, C' sa chaleur spécifique à l'état liquide, x sa chaleur latente de fusion, F sa température de fusion, M poids de l'eau du calorimètre, m valeur en eau du calorimètre et de ses accessoires, on écrirait :

$$PC(T - F) + Px + PC'(F - \theta) = (M + m)(\theta - t)$$

Ayant déterminé C et C' par des expériences préliminaires, en opérant dans des limites de température inférieures à F pour

c ou supérieures pour c' , il nous était facile par une nouvelle expérience, variant de T à θ , de tirer x de l'équation précédente.

Pour quelques acides, nous les portions à une température supérieure à leur point de fusion, et nous mettions dans le calorimètre de l'eau assez froide pour que, la température finale étant inférieure au point de fusion, l'acide fût solidifié ; pour d'autres, l'eau du calorimètre étant à une température notablement supérieure à son point de fusion, l'acide solide était projeté dans le calorimètre, où il fondait rapidement.

Dans ces cas, suivant que l'acide était insoluble ou partiellement soluble dans l'eau, nous le projetions directement dans le calorimètre, ou bien nous l'enfermions dans une bouteille de platine.

Le mode opératoire était absolument le même que celui décrit pour la détermination des chaleurs spécifiques.

Un autre procédé peut être employé pour déterminer la chaleur latente de fusion des acides solubles : il a été indiqué par M. Berthelot, qui détermine d'abord la chaleur de dissolution de l'acide à l'état liquide, puis fait la même opération avec l'acide solide. La chaleur de fusion s'obtient en retranchant de la chaleur de dissolution à l'état solide la chaleur de dissolution à l'état liquide.

C'est en opérant ainsi que M. Berthelot a obtenu les chaleurs latentes de fusion des acides formique et acétique. Ce sont, à notre connaissance, les deux seuls acides pour lesquels cette constante physique a été déterminée ; les nombres que nous avons trouvés par notre méthode en diffèrent fort peu.

CHALEUR LATENTE DE FUSION DES ACIDES GRAS. — Dans les déterminations thermo-chimiques, l'on reporte le plus souvent les données thermiques au poids moléculaire ; c'est pour cela que nous avons calculé la chaleur latente moléculaire de fusion pour tous les acides sur lesquels nous avons opéré ; dans le

tableau ci-dessous, les chaleurs latentes rapportées à 1 gr. sont exprimées en petites calories et les chaleurs latentes rapportées au poids moléculaire, en grandes calories.

Chaleurs latentes de fusion

Acides		rapportées à 1 gr.	rapportées au poids moléculaire
Formique	C ¹	— 59 ^c ,4 —	2 ^c ,73 2C,43 (B)
Acétique	C ²	— 38 ^c ,39 —	2 ^c ,30 — 2C,50 (B)
Propionique	C ³	— » —	» — »
Butyrique	C ⁴	— 28 ^c ,1 —	2 ^c ,47 — »
Valérique	C ⁵	— » —	» — »
Caproïque	C ⁶	— » —	» — »
œnanthylique	C ⁷	— » —	» — »
Caprylique	C ⁸	— 23 ^c ,034 —	3 ^c ,31 — »
Pélarгонique	C ⁹	— 19 ^c ,12 —	3 ^c ,02 — »
Caprique	C ¹⁰	— 22 ^c ,8 —	3 ^c ,92 — »
Laurique	C ¹²	— 28 ^c —	5 ^c ,60 — »
Myristique	C ¹⁴	— 40 ^c ,6 —	9 ^c ,25 — »
Palmitique	C ¹⁶	— 28 ^c ,6 —	7 ^c ,32 — »
Stéarique	C ¹⁸	— 41 ^c ,37 —	11 ^c ,75 — »
Cérotique	C ²⁷	— 40 ^c ,8 —	16 ^c ,76 — »

Les points de fusion de beaucoup inférieurs à 0° des acides propionique, valérique, œnanthylique, ne nous ont point permis de déterminer leurs chaleurs latentes de fusion. Malgré ces lacunes, les 9 premiers termes offrent une série décroissante qui semble passer par un minimum pour l'acide pélarгонique, la chaleur latente de fusion se relève ensuite avec les acides caprique et laurique.

Pour les derniers termes, nous trouvons tantôt 28^{cal}, tantôt 40^{cal}, variant sans ordre apparent et cependant une série d'expériences de vérifications nous a donné les mêmes chiffres ; aussi les publions-nous, sans pouvoir expliquer la cause de ces irrégularités.

Les chaleurs latentes moléculaires se ressentent naturellement de ces irrégularités ; cependant, de l'ensemble des chiffres

portés sur notre tableau, nous pouvons conclure qu'elles croissent avec le poids moléculaire.

Peut-être aussi ces variations tiennent-elles, dans le cas particulier des acides gras, à ce que les corps que nous avons étudiés passent par l'état pâteux et présentent, au moment de la fusion, des anomalies bien connues (cire, acide stéarique, etc.), qui peuvent correspondre à un travail moléculaire particulier absorbant une certaine quantité de chaleur.

CHAPITRE VII

EBULLITION ET CHALEUR LATENTES DE VAPORISATION

GÉNÉRALITÉS. — Lorsqu'on chauffe un liquide à la température pour laquelle la tension de sa vapeur est égale à la pression qu'il supporte, ce liquide entre en ébullition; l'évaporation superficielle est alors accompagnée de l'émission de bulles de vapeur qui se forment dans le sein même du liquide et viennent crever à la surface, la température d'ébullition varie donc naturellement avec la pression. Quand un liquide est chauffé dans un vase clos, il ne peut dépasser sa propre tension de vapeur qui croît sans cesse, et il ne bout pas. La pression seule augmente pour atteindre ou dépasser le point critique.

La variation de la température d'ébullition avec la pression entraîne la nécessité de déterminer les points d'ébullition à une même pression, ordinairement 760^{mm}, ou bien d'indiquer à laquelle ont été effectuées les expériences.

Nous n'insisterons pas sur la marche à suivre pour prendre les points d'ébullition; ainsi que nous l'avons dit dans une autre

partie de ce travail, nous avons fait usage de l'appareil de M. Berthelot et cette détermination nous a servi à vérifier la pureté de nos acides.

RELATION ENTRE LA COMPOSITION CHIMIQUE ET LE POINT D'ÉBULLITION DES COMPOSÉS ORGANIQUES EN GÉNÉRAL. — Le point d'ébullition des composés organiques présente pour les chimistes un intérêt spécial, car il suit d'assez près le poids moléculaire. Beaucoup de relations numériques entre les points d'ébullition de ces corps ont été signalées ; Kopp le premier, dès 1844, a admis que, pour des combinaisons analogues, à la même différence de formules correspond souvent la même différence dans les points d'ébullition et il avait énoncé des propositions ainsi conçues :

1° *Un alcool contenant $x\text{CH}^2$ de plus ou de moins dans sa formule bout à une température supérieure ou inférieure de $x \times 19^\circ$ au point d'ébullition de l'alcool éthylique.*

2° *Le point d'ébullition d'un acide $\text{C}^n\text{H}^n\text{O}^2$ est supérieur de 40° au point d'ébullition de l'alcool correspondant.*

3° *Le point d'ébullition d'un éther $\text{C}^n\text{H}^n\text{O}$ est inférieur de 82° au point d'ébullition de l'acide isomère $\text{C}^n\text{H}^n\text{O}^2$.*

La première de ces propositions a été généralisée en une loi que l'on formule ainsi :

L'addition de $n\text{CH}^2$ à un composé organique élève son point d'ébullition de $n\alpha$; α étant un nombre qui varie légèrement avec la fonction et est voisin de 20° (Wurtz, D. chimie.)

Cette loi que l'on a voulu regarder comme trop générale et trop mathématique a été, dans la suite, fort discutée ; nous citerons seulement les observations de MM. Pierre et Puchot, d'une part, et de M. Linemann, de l'autre.

MM. Pierre et Puchot, dans une note présentée à l'Académie des sciences, ont montré que deux substances homologues différant de CH^2 peuvent présenter dans leurs points d'ébullition des différences variant depuis 10° jusqu'à $35^\circ,5$.

M. Linemann, tirant comme conséquence de la loi de Kopp

que les éthers isomériques des acides gras et des alcools ont le même point d'ébullition, a émis les propositions suivantes :

1° *A une même différence de composition ne correspond pas une même différence dans les points d'ébullition.*

2° *La différence des points d'ébullition va le plus souvent en diminuant à mesure que le carbone augmente, au moins pour les premiers termes d'une série.*

3° *Cette différence est la même dans beaucoup de séries ; dans d'autres, au contraire, elle augmente quand le carbone augmente.*

4° *Les éthers isomériques des acides gras n'ont pas le même point d'ébullition.*

L'objection de MM. Pierre et Puchot, quoique fort rationnelle, nous paraît trop absolue.

Quant aux propositions formulées par M. Linemann, elles nous semblent tirées d'une loi trop généralisée ; il nous paraît, en effet, qu'il ne faudrait examiner, dans les séries homologues, que les corps ayant une constitution chimique identique : par exemple, ne comparer entre eux que des hydrocarbures, alcools, acides... normaux ou encore une série de composés ayant tous une même chaîne latérale, en un mot une même structure atomique.

Kopp, du reste, revenant sur ce sujet, et citant de nouvelles déterminations, s'attache à démontrer que sa loi, quoique n'ayant qu'une valeur approchée, a sûrement un intérêt théorique et une importance pratique pour la chimie, en permettant de prévoir, au moins approximativement, le point d'ébullition de beaucoup de combinaisons et même de formuler des déductions concernant leur constitution. Il ajoute que les nombres observés dans beaucoup de cas ne peuvent pas être regardés comme moins exacts que les nombres déduits des considérations théoriques, et que ces derniers nombres ne doivent pas être substitués aux premiers. Il admet, en outre, que les variations observées sont subordonnées à une loi plus générale que l'on pourrait découvrir, si l'on déterminait les

points d'ébullition pour d'autres pressions que la pression atmosphérique.

« En effet, dit-il, il ne faut pas croire que deux substances montrent, sous des pressions différentes, la même différence des points d'ébullition. Soient S et S_1 les points d'ébullition de deux substances sous la pression ordinaire, s et s_1 sous une autre pression, la supposition $S - S_1 = s - s_1$ comprendrait aussi : $S - s = S_1 - s_1$, c'est-à-dire que la variation du point d'ébullition pour la même variation de pression serait égale pour les deux substances. Or, l'on sait que cette conséquence de la loi de Dalton n'est nullement exacte. On peut admettre que les composés homologues qui, pour la différence CH^2 des formules, ne montrent pas la différence des points d'ébullition la plus fréquente (19°), sous la pression ordinaire, la montreraient sous une autre pression. Mais nous ne possédons pas encore de données suffisantes pour résoudre la question de savoir comment les différences des points d'ébullition varient avec la pression. »

Revenant, enfin, sur les régularités de ces lois : « Je ne crois pas, dit-il, que l'on puisse nier l'existence de ces régularités, parce qu'elles ne se montrent pas d'une manière absolument générale. On pourrait nier à aussi bon droit, les lois sur l'isomorphisme. Il en est de même quant aux régularités dans les points d'ébullition ; elles ne peuvent pas prétendre d'être des lois générales, mais elles n'en existent pas moins et nous dévoilent des rapports simples entre la constitution chimique et une propriété physique d'une grande importance.

POINTS D'ÉBULLITION DES ACIDES NORMAUX DE LA SÉRIE GRASSE.
— Nous donnons ci-dessous les points d'ébullition que nous avons relevés dans les différents ouvrages de chimie, ainsi que ceux que nous avons obtenus avec les acides qui ont servi à ce travail, et enfin les nombres théoriques calculés par Kopp d'après sa deuxième loi, en partant de l'alcool éthylique, qui bout à 78° , et prenant des différences constantes de 19° .

POINTS D'ÉBULLITION

ACIDES		760 ^{mm}			100 ^{mm}	PRESSIONS DIVERSES
		THÉORIQUES	OBSERVÉS	AUTEURS DIVERS		
Formique	C ¹	99° K.	104,2	105°,3 K. - 104° B.		104°,9 - 756 ^{mm} 7 La. 98°,5 - 753 ^{mm} Li.
Acétique	C ²	118° K.	117°	117°,3 K. - 117°,8 R.		57° 160 ^{mm} } La. 48° 60 ^{mm} }
Propionique	C ³	137° K.	140°	141°,5 PP. - 139°,4 Ka.		99°,8 - 90 ^{mm} Ka.
Butyrique	C ⁴	156° K.	160°	161°,5 Ka.		"
Valérique	C ⁵	175° K.	182,5	184° L. R.		"
Caprique	C ⁶	194° K.	203°	204°,5 - 205° F. Z.		"
Œnanthylrique	C ⁷	213°	220°	223° - 224° F.		"
Caprylique	C ⁸	232° K.	"	236° - 237°	185° K.	"
Pélargonique	C ⁹	251° K.	"	253° - 254° F. Z.	200° Kr.	"
Caprique	C ¹⁰	270°	"	268° - 270° G.	212°,5	"
Undécyclique	C ¹¹	"	"	"	225° Kr.	"
Laurique	C ¹²	"	"	"	236° Kr.	"
Tridécyclique	C ¹³	"	"	"	250,5	196°,5-45 ^{mm}
Myristique.	C ¹⁴	"	"	"	"	"
Pentadécyclique.	C ¹⁵	"	"	"	268°,5	215° - 15 ^{mm}
Palmitique.	C ¹⁶	"	"	"	277°	"
Margarique	C ¹⁷	"	"	"	291° Kr.	"
Stéarique	C ¹⁸	"	"	359° - 383° C. W.	297° - 298°	"
Octo-déeylcarbonique	C ¹⁹	"	"	"	"	"

K. = Kopp.

Ka. = Kalhbaum.

B. = Berthelot.

R. = Ruddorf

L. R. = Lieben et Rossi.

P. P. = Pierre et Puchot

F. = Franchimont.

F. Z. = Franchimont et Zincke.

G. = Grimm.

C. W. = Comelley et Williams.

Kr. = Kraft.

Les nombres contenus dans ce tableau permettent de relever les différences qui existent entre les points d'ébullition des acides gras.

Or de C^1 à C^{10} ces nombres varient pour chaque CH^2 de 12 à 23 et la moyenne des 9 différences est 17,8 (pression de 760^{mm}).

De C^9 à C^{19} les points d'ébullition déterminés par Kopp et Krafft sous la pression de 100^{mm} diffèrent de 6,5 à 15 pour chaque CH^2 , la moyenne des 10 différences est 11, 15.

Ces deux moyennes diffèrent notablement entre elles ; mais il serait intéressant de connaître les points d'ébullition des 10 premiers termes de la série sous la pression de 100^{mm} et voir alors quelle serait la différence moyenne pour chaque CH^2 , et, si elle est différente, une série de déterminations à diverses pressions pourrait indiquer dans quel sens varie le phénomène.

Franchimont, dans un mémoire présenté à la Société chimique (20 décembre 1872), s'est occupé des points d'ébullition des acides normaux; il supposait trouver une certaine régularité dans l'accroissement de ces points; il lui avait paru, en effet, que, pour les termes avec un nombre pair d'atomes de carbone, l'accroissement était autre que pour ceux avec un nombre impair. « Or, cette régularité ne se montre pas, dit-il; mais il semble cependant que les différences entre les points d'ébullition décroissent à mesure que le nombre d'atomes de carbone s'élève. »

Son observation ne s'appliquerait en tous cas qu'aux premiers termes dont les points d'ébullition ont été déterminés à la pression de 760^{mm} ; pour les termes plus élevés, les déterminations faites à 100^{mm} offrent des différences fort irrégulières.

POINTS D'ÉBULLITION DES ACIDES NON NORMAUX. — Notre travail ne comprenant que les acides normaux, nous ne nous étendrons pas sur les acides non normaux; nous avons cependant fait une observation qui nous paraît intéressante à signaler sur les

Comparison des points d'ébullition des acides normaux et non normaux de la série grasse

ACIDE NORMAL	P ^h D'ÉBULLITION	ACIDES NON NORMAUX	POINT D'ÉBULLITION
Butyrique.	C ⁴	Iso-Butyrique	152° Kopp.
Valérique.	C ⁵	Iso-Valérique. — Iso-propylacétique Valérianique. — Méthyléthylacétique. Triméthylacétique.	175° 8 Dumas. 1730° 2 164° 0
Caproïque.	C ⁶	Iso-Caproïque Diéthylacétique Méthylpropylacétique Diméthyléthylacétique Méthylisopropylacétique Isobutylacétique Méthyléthylpropionique.	198° 190° à 756° 5 193° à 748° Saytzeff. 187° 189°-191° 199° Mielk. 196°-198° Van Romburgh.
Œnanthylque.	C ⁷	Iso-Œnanthylque (?) Iso-Amylacétique. Méthyl-diéthylacétique (?) Méthylisopropylpropionique Éthylisopropylacétique. (?) Améthénique Œnanthylque indéterminé	210°-213° 207°-208° à 753mm 220° Geuther-Fröhlich et Loos. id. 183°-230° ? Schneider. 209°-213°
Octylique.	C ⁸	Iso-Octylique Dipropylacétique Pentaméthylpropionique	218°-220° 215° 9 210°-230°
Nonylique.	C ⁹	Iso-Nonylique Heptylacétique	244°-246° 232°

termes en C⁴, C⁵, C⁶, C⁷, C⁸ et C⁹. Les points d'ébullition des acides normaux sont constamment supérieurs aux points d'ébullition des acides non normaux. Ce fait nous paraît d'autant plus intéressant à signaler qu'il n'en est pas de même pour les points de fusion, ceux-ci étant tantôt inférieurs, tantôt supérieurs au point de fusion de l'acide normal.

Nous donnons un tableau comprenant tous les nombres qui ont été publiés pour la pression de 760^{mm} ou les pressions peu différentes.

RELATION ENTRE LES POINTS D'ÉBULLITION ET LA PRESSION

M. Kalhbaum, ayant déterminé un grand nombre de points d'ébullition d'alcools, acides, anhydrides, de la série grasse, à des pressions variables, a appelé *rémission spécifique* d'un corps le rapport de l'abaissement du point d'ébullition à la diminution de pression : $\frac{S - S_1}{P - P_1}$ (S et S₁ étant les points d'ébullition sous des pressions correspondantes P et P₁, ce rapport varie, pour un même corps, d'une pression à l'autre.

Tableau des points d'ébullition à diverses pressions et des rémissions spécifiques correspondantes

ACIDE FORMIQUE			ACIDE PROPIONIQUE		
Pression en mm	Températ. en c°	Rémission spécifique	Pression en mm	Températ. en c°	Rémission spécifique
24,84	21,8	0,1071	21,31	56,5	0,112
27,66	22,6	0,1065	22,46	57,6	0,111
32,58	24,6	0,104	31,34	63,5	0,104
41,40	27,9	0,101	41,70	68,8	0,098
49,66	30,5	0,099	44,20	69,2	0,098
74,54	37,6	0,092	47,30	70,4	0,097
760	100,6	»	760,00	139,4	»

ACIDE BUTYRIQUE			ACIDE VALÉRIANIQUE		
Pression en mm	Températ. en c°	Rémission spécifique	Pression en mm	Températ. en c°	Rémission spécifique
10,06	63,5	0,131	10,58	72,4	0,1352
21,48	75,2	0,171	10,68	72,6	0,1348
31,94	81,4	0,110	14,90	78,4	0,128
43,12	87,5	0,103	27,28	90,0	0,114
48,90	89,8	0,101	45,92	99,2	0,104
760	161,5	»	71,94	105,8	0,100
			760	173,7	

Deutschen Chemischen Gesellschaft, t. 16 (1883), p. 2476.

Si l'on représente par des courbes les résultats ci-dessus en portant en abscisses les pressions et en ordonnées les rémissions spécifiques, on trouve comme valeur de la rémission spécifique pour les quatre premiers acides de la série grasse, pour une pression de 0^{mm}, les nombres suivants :

Acide formique	0,118
— acétique	0,128
— propionique	0,138
— butyrique	0,148
— valérique	0,158

D'où la conclusion suivante, tirée par M. Kahlbaum : « A une différence de composition de $C H^2$ correspond une différence de rémission spécifique de 0,01 pour la pression de 0^{mm}. » Toutefois, d'après MM. Ramsay et Young (1), qui ont calculé les rémissions spécifiques pour l'alcool, « l'existence de cette constante serait assez problématique ».

CHALEURS LATENTES DE VOLATILISATION.— Les points d'ébullition relativement bas des premiers termes des acides de la série grasse ont permis la détermination des chaleurs latentes de volatilisation ; mais, dès que le poids moléculaire aug-

(1) *D. Chem. Ges.*, t. xviii, p. 2835.

mente, la température d'ébullition devient trop élevée et les acides gras distillent difficilement ou se décomposent partiellement.

Il n'a été fait que quatre déterminations : trois dues à MM. Favre et Silbermann, une due à M. Berthelot, que nous relevons dans son traité de *Mécanique chimique* (tableau XLIX, p. 418). Ces nombres représentent les chaleurs latentes moléculaires de volatilisation :

Acide formique. . . .	5,6	F et S
— acétique. . . .	7,25	B
— butyrique	10,1	F et S
— valérique. . . .	10,6	F et S

Malgré le petit nombre d'observations, l'on peut conclure que la chaleur latente de volatilisation moléculaire croît avec le poids moléculaire ; c'est un résultat identique à celui auquel nous sommes arrivés avec nos déterminations de chaleurs latentes de fusion moléculaires.

CHAPITRE VIII

TENSION SUPERFICIELLE. — DIFFUSION.

M. Duclaux a étudié, à divers degrés de dilution, la tension superficielle des acides formique, acétique, propionique, butyrique, valérique, caproïque et alcools correspondants par le procédé du compte-gouttes :

1° Il a publié, pour chaque acide, un tableau donnant la quantité pour 100 en volumes d'acide, la densité correspondante à 15°, le nombre de gouttes et la tension superficielle. Il résulte de son travail qu'un même volume des différents acides

donne un nombre de gouttes variable, et que ce nombre ne varie pas régulièrement avec le poids moléculaire.

Acide formique.	238 gouttes
— acétique	279 —
— butyrique.	274 —

Il en est de même pour les tensions superficielles calculées à l'aide de la formule $\frac{100 \text{ d}}{n}$

Acide formique	0,534
— acétique	0,396
— butyrique.	0,370

2° Il s'est occupé également des tensions superficielles de solutions aqueuses plus ou moins concentrées ; il conclut de ces recherches que : *la concentration augmentant, le nombre de gouttes va aussi en augmentant, tandis que la tension superficielle diminue progressivement.*

L'acide formique fait très peu varier la tension superficielle de l'eau ; mais, *avec les divers acides, la diminution est d'autant plus considérable que le poids moléculaire est plus élevé.*

Il a tiré de cette dernière observation la loi suivante :

« *Si avec les divers acides gras on compose des dissolutions à des titres variés et si l'on compare entre elles celles de ces dissolutions qui ont même tension superficielle, les proportions centésimales d'acide qu'elles renferment seront, entre elles, dans un rapport constant, indépendant de la valeur de la tension.* »

L'étude des dissolutions très étendues lui a montré que : *à quantités moléculaires égales, l'influence du corps dissous va en grandissant avec le point moléculaire.* Il a pris, en effet, des dissolutions très étendues renfermant par litre 1/100 d'équivalent (oxyg. = 100), et il a obtenu pour ces liquides à 15° le nombre de gouttes suivant :

Eau pure.	100
Acide formique	101
Acétique.	105
Propionique	113
Butyrique (impur).	152
Valérianique	183
Caproïque.	263

Le peu de solubilité des acides supérieurs empêche de poursuivre cette étude ; mais, dit M. Duclaux, la loi reste la même.

VITESSE D'ÉCOULEMENT ET GROSSEUR DES GOUTTES. — Graham a déterminé la vitesse d'écoulement des acides *formique*, *acétique*, *butyrique* et *valérique* à divers degrés de concentration à travers un tube capillaire de dimensions données et sous une pression déterminée.

Nous extrayons de son mémoire les nombres suivants, que nous groupons sous forme de tableau.

Durée de l'écoulement — eau = I — T = 20°

Etat d'hydratation	A. Formique	A. Acétique	A. Butyrique	A. Valérianique
Acide pur	1,718	1,280	1,565	2,155
1 équivalent d'eau	1,653	2,557	2,855	3,634
2 — —	1,486	2,704	3,279	3,839
3 — —	1,402	»	3,341	»
4 — —	1,372	2,448	3,975	»
5 — —	1,325	»	»	»
6 — —	1,284	2,209	»	»
7 — —	1,225	»	»	»

Pour tous ces acides la vitesse d'écoulement est moindre que celle de l'eau, l'acide formique s'éloigne notablement des autres acides, car la vitesse croît avec la dilution, tandis que le phénomène inverse se produit pour tous les autres.

Pour l'acide acétique l'on observe très nettement un minimum de vitesse correspondant à l'hydrate à $2H^2O$; c'est, du

reste, le mélange d'acide acétique et d'eau qui possède la plus grande densité, son écoulement est 2,7 fois plus lent que celui de l'eau pure.

L'acide butyrique hydraté possède également un minimum, mais ici c'est l'hydrate à trois équivalents d'eau qui présente ce phénomène; Graham, comparant cet acide à l'acide acétique, pense que cette variation pourrait bien provenir de l'intervention d'une autre propriété physique telle que la fluidité, qui est inégalement développée dans les deux acides.

Il est intéressant de signaler qu'il a obtenu également une durée maximum d'écoulement pour les hydrates définis $\text{SO}^3\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$, $\text{NO}^3\text{H} + 3\text{H}^2\text{O}$, et pour l'hydrate d'alcool $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}, 3 \text{H}^2\text{O}$.

J. Traube a déterminé le volume et le poids des plus grosses gouttes obtenues avec les acides gras et leurs dissolutions à la température de 17° ; nous extrayons de son mémoire les nombres suivants :

	Volume de la plus grosse goutte	Poids de la plus grosse goutte
Eau	0 ^{cc} , 2334	0, 2330
A. Formique	0, 0765	0, 0933
A. Acétique	0, 0528	0, 0556
A. Propionique	0, 0546	0, 0544
A. Butyrique	0, 0571	0, 0550
A. Iso-Butyrique	0, 0536	0, 510
A. Iso-Valérianique	0, 0541	0, 504

Desquels il résulte que les volumes et les poids sont beaucoup plus faibles que ceux de l'eau pure; et qu'ils paraissent diminuer avec l'élévation du poids moléculaire, sans qu'il y ait rien de bien régulier.

Il a également étudié des dissolutions plus ou moins concentrées de chacun de ces acides; nous donnons seulement les résultats relatifs à l'acide acétique.

Poids d'acide dans 100 de dissolution	Volume de la plus grosse goutte	Poids de la plus grosse goutte
100	0,0528	0,0536
80	0,0643	0,0690
70	0,0707	0,0736
50	0,0858	0,907
30	0,1074	0,1115
10	0,1534	0,1553

d'où il ressort que volume et poids augmentent avec la dilution.

DIFFUSION

GÉNÉRALITÉS.— Lorsque deux liquides miscibles sont mis en présence, on constate au bout d'un certain temps que chacun des liquides a pénétré plus ou moins profondément l'autre ; c'est cette pénétration réciproque que l'on appelle « *Diffusion* ».

La découverte des phénomènes de diffusion est due à Parot (1815) ; mais ce sont les expériences de Graham (1850), qui en ont montré toute l'importance.

Les recherches de Graham ont porté sur les dissolutions aqueuses et ont établi que les quantités de substances diffusées dans l'unité de temps qu'il appelait : *pouvoir de diffusion*, varient avec la nature du corps dissous et augmentent avec la température.

De recherches ultérieures il résulte : que la force qui pousse les molécules dissoutes des parties les plus concentrées aux parties les moins concentrées de la solution est proportionnelle à la différence de concentrations.

On appelle coefficient de diffusion la quantité de corps dissous qui passe pendant l'unité de temps à travers l'unité de surface d'une couche liquide d'épaisseur verticale 1, les concentrations aux limites de cette couche demeurant invariables et différant de 1.

On prend ordinairement comme unité de temps 1 jour, unité de surface 1^{cm²} ; on exprime les quantités en grammes et on

admet que les concentrations des deux sections distantes de 1^{cm} diffèrent de 1 gr. par 1^{cm^2} .

M. Voïgtlander a étudié le coefficient de diffusion d'un grand nombre de substances à différentes températures nous ; relevons dans son travail celles des acides de la série grasse :

	COEFFICIENT A		
	0°	20°	40°
Acide formique.	0,472	0,867	1,490
— acétique	0,318	0,640	1,040
— propionique	0,245	0,514	0,882
— butyrique	0,217	0,443	0,788

A l'inspection de ce tableau nous voyons : 1° que les coefficients de diffusion varient avec la température pour un même acide (ceci est général pour toutes les substances étudiées par M. Voïgtlander) ; 2° que les coefficients de diffusibilité diminuent à mesure que le poids moléculaire augmente.

CHAPITRE IX

INDICES DE RÉFRACTION

GÉNÉRALITÉS. — Lorsqu'un rayon de lumière touche obliquement sur la surface commune de deux milieux, il se brise au point de rencontre et change de direction ; c'est ce qu'on exprime en disant qu'il est *réfracté*.

La réfraction est soumise aux deux lois suivantes, connues sous le nom de *Lois de Descartes* :

1° *Le rayon réfracté reste dans le plan d'incidence.*

2° *Le rapport du sinus de l'angle d'incidence au sinus de l'angle de réfraction est constant pour les mêmes milieux.*

Cette relation qui existe entre les deux sinus s'appelle *indice de réfraction* ; son caractère important est d'être indépendant de l'obliquité des rayons par rapport à leur surface commune.

L'indice n de réfraction d'une substance (solide ou liquide),

est une propriété relative, puisqu'elle s'entend toujours par rapport à un autre milieu ; on l'exprime ordinairement par rapport à l'air, la lumière passant de l'air dans le corps.

RÉFRACTION SPÉCIFIQUE. — RÉFRACTION MOLÉCULAIRE. — DISPERSION MOLÉCULAIRE. — Soit n l'indice de réfraction d'un liquide, d sa densité déterminée à la même température, par des considérations théoriques, dans lesquelles nous n'avons pas à entrer, on arrive aux trois expressions :

$$\frac{n^2 - 1}{d} \text{ (Newton)} \quad \frac{n - 1}{d} \text{ (Gladstone)} \quad \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)} \alpha \text{ (Lorentz et Lorez)}$$

pouvoir réfringent énergie réfractive constante de réfraction

La constante de réfraction aurait une valeur fixe pour chaque corps dans quelques conditions qu'il se trouvât placé. Pour les liquides, l'énergie réfractive (Gladstone), semble s'appliquer exactement aux variations de pression et seulement d'une manière approximative aux variations de température. Lorsque la température s'élève, l'indice diminue en même temps que la densité, mais toujours un peu plus rapidement que ne le voudrait la loi.

Quand un corps passe de l'état gazeux à l'état liquide, l'énergie réfractive se conserve sensiblement. M. Lorentz et M. Prytz, étudiant sous les deux états des corps appartenant à la chimie organique, ont trouvé que, malgré la très grande variation de densité qui accompagne le changement d'état, l'énergie réfractive ou mieux encore la constante de réfraction reste la même (à 5 0/0 près), résultat confirmé par M. Bleckrode.

Ces deux expressions : *énergie réfractive* et *constante de réfraction* ont été prises par les chimistes comme *réfraction spécifique*.

De là, dérivent deux formules pour la *réfraction moléculaire* :

$$\frac{n - 1}{d} \times M \qquad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d}$$

désignées dans le langage abrégé sous le nom de « formule en n » et « formule en n^2 ».

La *dispersion moléculaire* est égale à la différence des réfractions moléculaires pour la raie bleue et la raie rouge du spectre de l'hydrogène.

Réfraction atomique. — Dispersion atomique. — Si, au lieu de considérer des corps composés, on considère des corps simples, la réfraction et la dispersion moléculaires deviennent la *réfraction et la dispersion atomiques*.

La réfraction ou la dispersion atomiques se conservent à très peu près dans les mélanges et même dans les combinaisons. Il en résulte que l'on peut calculer les constantes d'un mélange ou d'une combinaison par une simple règle d'alliage, pourvu que le corps considéré ne présente pas de liaison atomique.

Dans ce cas, on a donné pour le même corps simple l'oxygène, par exemple, plusieurs valeurs suivant que l'oxygène considéré fait partie d'un hydroxyle, d'un éther oxyde ou d'un groupe carbonyle.

L'*Agenda du chimiste* (1895), page 144, contient les valeurs des réfractions et des dispersions atomiques pour les radiations les plus communément employées et calculées en n^2 .

Mélanges de même composition centésimale. — M. Landolt, vérifiant la loi que nous avons énoncée plus haut, à savoir : *la réfraction moléculaire est la somme des réfractions atomiques*, a étudié les mélanges suivants :

1° *Mélanges répondant à la formule $C^3H^6O^2$ (Acide propionique)*

	d	n_a	$\frac{n_a - 1}{d}$
$C^2H^4O^2$ { Acide acétique	1,0514. . .	1,3699. . .	
$C^4H^8O^2$ { Acide butyrique	0,9610. . .	1,3955. . .	
$C^3H^6O^2$ Mélange.	0,9930. . .	1,3851. . .	0,3878
$C^3H^6O^2$ Acide propionique . .	0,9963. . .	1,3856. . .	0,3860

2° Mélanges répondant à la formule $C^3H^8O^3$ (Glycérine)

		d	n_a	$\frac{n_a - 1}{d}$
$C^3H^6O^2$	{ Acide propionique . .	0,9963. . .	1,3856. . .	
H^2O	{ Eau	1	1,3311. . .	
$C^3H^8O^3$	Mélange.	1,0220. . .	1,3856. . .	0,3775
C^2H^6O	{ Alcool éthylique. . .	0,8011. . .	1,3605. . .	
CH^2O^2	{ Acide formique. . . .	1,2211. . .	1,3693. . .	
$C^3H^8O^3$	Mélange.	0,9602. . .	1,3610. . .	0,3760
CH^4O	{ Alcool méthylique . .	0,7964. . .	1,3279. . .	
$C^2H^4O^2$	{ Acide acétique	1,0514. . .	1,3699. . .	
$C^3H^8O^3$	Mélange.	0,9606. . .	1,3594. . .	0,3741
$C^3H^8O^3$	Glycérine.	1,2615. . .	1,4706. . .	0,3731

Variation des indices de réfraction dans les séries homologues, et plus particulièrement dans la série grasse. — M. Landolt, en 1862, s'est proposé d'étudier la loi suivant laquelle varient les indices de réfraction des combinaisons homologues.

Il s'est servi dans ce but d'un spectromètre de Meyerstein et d'un prisme creux en verre noir fermé par des lames mobiles à faces parallèles; comme source lumineuse il employait un tube de Geissler à hydrogène.

Il s'est occupé des acides : *formique, acétique, propionique, butyrique, valérique, caproïque, œnanthylique* et a donné pour la raie rouge et la raie bleue de l'hydrogène la valeur de l'indice de réfraction, du coefficient de dispersion; nous avons joint à son tableau l'énergie réfractive

<i>Acides</i>	à 20°				
	d	n_a	n_y	$n_y - n_a$	$\frac{n_a - 1}{d}$
Formique. . .	1,2211	1,3693	1,38041	0,01114	0,3024
Acétique . . .	1,0514	1,3699	1,38017	0,01032	0,3518
Propionique .	0,9963	1,3846	1,39513	0,01053	0,3860
Butyrique. . .	0,9610	1,3955	1,40649	0,01095	0,4116
Valérique. . .	0,9313	1,4022	1,41349	0,01129	0,4319
Caproïque. . .	0,9251	1,4116	1,42323	0,01159	0,449
œnanthylique	0,9175	1,4192	1,43106	0,01183	

On voit que les indices de réfraction des acides homologues croissent avec le nombre des atomes de carbone et d'hydrogène. L'acide formique et l'acide acétique ont à peu près le même indice.

Le coefficient de réfraction croît irrégulièrement comme l'indice. Il décroît avec la température, mais de quantités qui vont en diminuant à mesure que l'on monte d'un terme de la série homologue à un terme supérieur. L'acide formique fait seule exception.

Le coefficient de dispersion croît aussi avec le nombre des atomes de carbone et d'hydrogène. L'acide formique fait encore exception, et son coefficient est plus grand que celui de l'acide butyrique.

Solutions aqueuses d'acides gras.— Effectuant des mélanges d'eau et de ces acides de même composition centésimale, M. Landolt remarqua que l'addition d'eau, diminuant la densité de l'acide formique, en diminue aussi l'indice de réfraction.

Pour l'acide acétique au maximum de densité correspondant à l'hydrate : $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$ l'on n'a pas un maximum pour l'indice. Ce maximum est atteint, en effet, par l'hydrate : $2\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

L'acide propionique possède également un indice maximum répondant au même hydrate : $2\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

Les indices de l'acide butyrique décroissent immédiatement par l'addition d'eau ; la densité croît, au contraire, entre certaines limites.

Il en est de même de l'indice de l'acide valérique.

CONCLUSIONS

Les nombreuses déterminations que nous avons été amené à effectuer sur les acides normaux de la série grasse, et la comparaison des résultats obtenus, nous ont permis de tirer quelques conclusions importantes que nous examinerons rapidement :

Densités. — 1° Nous avons déterminé à la même température (15°), et par la même méthode, la densité des 9 premiers termes à l'état liquide et de 6 autres termes à l'état solide ;

2° Comparativement, nous avons déterminé à l'état liquide la densité de 5 de ces acides à 0° , et, pour 6 acides supérieurs qui sont solides à la température ordinaire, nous avons pris leur densité à des températures variant de 35 à 80° , suivant la température de fusion ;

3° L'examen des densités des acides non normaux nous a permis de montrer qu'elle était le plus souvent inférieure à celle de l'acide normal, mais quelquefois sensiblement égale.

Chaleurs spécifiques des acides liquides. — Elles n'étaient connues que pour 4 acides ; nous avons repris ces déterminations et effectué de nouvelles sur 11 acides, dont quelques-uns ont exigé des déterminations à des températures supérieures à 80° ; de l'ensemble de ces déterminations, nous avons pu conclure qu'elles variaient fort peu pour tous les termes de la série.

Toutefois nous avons montré que pour un même acide elles diminuent avec la température.

L'emploi du thermo-calorimètre de Regnault nous a permis d'opérer sur 8 acides et de prendre pour quelques-uns la chaleur spécifique à l'état de surfusion ; nous avons montré ainsi

qu'au dessous du point de fusion, le liquide surfondu avait une chaleur spécifique un peu plus considérable.

Enfin, le calcul des chaleurs spécifiques moléculaires nous a permis de montrer qu'elles croissent à peu près régulièrement avec les poids moléculaires.

Chaleurs spécifiques à l'état solide. — Connues seulement pour deux acides, nous donnons des résultats pour 9 acides. Ces déterminations ont été effectuées dans le calorimètre à des températures variant de — 10 à 30°.

Températures de fusion. — Nous publions un travail encore inédit de M. le Professeur Massol, relatif aux variations des températures de fusion en fonction des poids moléculaires, ainsi que quelques points de fusion d'acides qui n'avaient pas encore été solidifiés.

Chaleur latente de fusion. — L'on ne connaissait que celle des acides formique et acétique ; nous avons effectué de nouvelles déterminations sur 9 autres acides normaux, ce qui nous a permis de constater qu'elles croissent avec le poids moléculaire.

Ébullition. — La comparaison des points d'ébullition des acides normaux et non normaux isomériques nous a fait voir qu'un acide non normal bout à une température plus basse que l'acide normal correspondant, fait d'autant plus intéressant à signaler qu'il n'en est pas de même pour les points de fusion.

Nous avons, du reste, fait une remarque analogue au sujet des densités.

Enfin, nous nous sommes efforcé de réunir dans cette étude toutes les données physiques actuellement connues, et de résumer les travaux les plus importants publiés sur les acides de la série grasse.

VU BON A IMPRIMER :
Le Directeur :
JEANJEAN.

BIBLIOGRAPHIE

I. — Ouvrages d'ordre général concernant les propriétés physiques.

- FRÉMY. — Encyclopédie chimique (propriété physique des acides gras).
WURTZ. — Dictionnaire de chimie. — Suppléments.
BERTHELOT. — Mécanique chimique.
— Traité pratique de calorimétrie chimique.
JAMIN. — Traité de physique.
VIOLE. — Traité de physique.
ETARD. — Nouvelles théories chimiques.
Agenda du chimiste. — 1895.
WITZ. — Manipulations de physique.

II. — Mémoires relatifs aux densités.

- FRANCHIMONT. — Densité des acides gras normaux. B.S.C., t. xix, p. 64.
BINEAU. — Densité des vapeurs d'acide acétique et formique concentrés. C. R. XIX, p. 767.
BINEAU. — Densité des vapeurs d'acide acétique et formique concentrés. Ann. phys. ch. (3), XVIII, p. 239.
LANDOLT. — Pogg. Ann. Supp., vi, p. 156.
CAHOURS. — Densité de vapeur de l'acide acétique à diverses températures. C. R. XIX, p. 771 ; C. R. XX, p. 51.

III. — Mémoires relatifs aux chaleurs spécifiques.

- BERTHELOT et OGIER. — Chaleur spécifique de l'acide acétique gazeux. B. S. C. t. xxxviii, p. 60.
MASSOL et GUILLOT. — Chaleur spécifique des acides formique et acétique surfondus ; modification apportée au thermo-calorimètre de Regnault en vue de la détermination des chaleurs spécifiques d'un grand nombre de liquides surfondus. — C. R. A. S., 1895 (en publication).

IV. — Mémoires relatifs à la thermo-chimie.

- MASSOL. — Etude thermique des acides organiques, thèse doctorat ès-sciences. Paris, Gauthier-Villars, 1893.
- BERTHELOT. — Ann. phys. ch. (5), t. vi, p. 325.
- LONGUINE. — Quantité de chaleur dégagée dans la formation des sels de potasse de quelques acides de la série grasse. C. R. t. LXXX, page 568.
- GAL et WERNER. — Chaleur de neutralisation des acides homologues ou isomères. C. R. t. ciii, p. 806.

V. — Mémoires relatifs à la fusion et chaleur latente de fusion.

- JUNGFLEISCH. — Comparaison des propriétés physiques des dérivés de la Benzine. Ann. phys. ch. (4), t. xv, p. 346. — C. R. t. LXII, p. 635. — C. R. t. LXIV, p. 911.
- L. HENRY. — Sur la fusibilité dans la série oxalique. C. R. t. c, p. 60.
— Sur la solubilité dans la série oxal. C. R. t. xcix, p. 1157.
— Sur les variations des propriétés physiques dans les dérivés chloro-acétiques. C. R. t. ci, p. 250.
- REGNAULT et VILLEJEAN. — Etude sur l'inhalation du formène bichloré et du formène tétrachloré. C. R. t. c, p. 1146.
- BœYER. — Régularité entre les points de fusion des composés homologues. D. ch. G., t. x, p. 1286.
- MASSOL. — Considérations générales sur les points de fusion des acides de la série grasse. Communication à l'Académie des sciences de Montpellier, Juin 1895.

VI. — Mémoires relatifs à l'ébullition.

- KOPP. — Régularité des points d'ébullition des combinaisons homologues. Ann. der ch. und. Ph., t. xcvi, p. 2 et 330. — Ann. de phys. et de chimie (3), t. XLIX, p. 338.
- PIERRE et PUCHOT. — Observations pratiques relatives aux lois déduites des températures d'ébull. des composés organiques homologues. — C. R., t. LXXV, p. 1440.
- LINEMANN. — Sur les différences entre les points d'ébullition. — Ann. der ch. und. ph., t. CLXII, p. 39.

- RAMSAY et YOUNG. — Sur la rémission spécifique et sur les vraies relations entre la pression et le point d'ébullition des liquides. D. ch. G., t. xviii, p. 64.
- KALHBAUM. — Relation entre les points d'ébullition et la pression. — D. ch. G. t. xvi, p. 2476.
- FRANCHIMONT. — Régularité dans les points d'ébullition des acides normaux. — B. S. C., t. xix, p. 64.

VII. — Mémoires relatifs à la tension superficielle et diffusion

- DUCLAUX. — Tension superficielle dans la série des alcools et des acides gras. Ann. de phys. ch. (3), t. xiii, p. 76.
- J. TRAUBE. — Sur la grandeur maxima des gouttes fournies par les alcools, les acides gras et leurs solutions aqueuses. — D. ch. G., t., xix, p. 1673.
- GRAHAM. — De l'écoulement forcé des liquides par des ajutages capillaires, relativement à leur composition chimique. Ann. phys. ch. (4), t. i, p. 139.

VIII. — Mémoires relatifs aux indices de réfraction

- LANDOLT. — Sur les coefficients de réfraction des combinaisons homologues liquides. — Pogg., Ann. phys. und ch., t. cxvii, p. 353.
- BLEEKRODE. — Recherche sur la réfraction des gaz liquéfiés. — J. de physique (2), t. iv, p. 109.
- BERTHELOT. — Remarque sur les propriétés physiques des corps conjugués. — Ann. phys. ch. (3), t. xlviii, p. 322.
- SCHRAUFF. — Réfraction dans les composés organiques. — Pogg. Ann., t. cxxvi, p. 344.
- HAAGEN. — Détermination des indices de réfraction de composés organiques. — Pogg. ann., t. cxxxi, p. 117.
- GLADSTONE et DALE. — Réfraction atomique des éléments. — Phil. Magaz., t. xxxix, p. 232.
- BRÜHL. — Réfraction et dispersion. — D. Ch. G., t. xx, p. 2288.
— — — — — Zeit. phys. Ch., t. i, p. 307.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	5
CHAPITRE I.... Analyse des corps employés.	9
CHAPITRE II... Densité à l'état liquide et solide	11
Relation entre la densité et le poids moléculaire	11
Densité des acides gras normaux	14
Densité de vapeur	15
CHAPITRE III.. Chaleurs spécifiques	17
Méthode des mélanges.	18
Méthode du refroidissement.	22
Considérations sur les chaleurs spécifiques.	25
Tableau des chaleurs spécifiques des acides gras normaux	27
CHAPITRE IV.. Solubilité et chaleur de dissolution	29
Solubilité des acides gras normaux dans l'eau	29
Chaleur de dissolution dans l'eau	30
Action des divers dissolvants sur les acides gras	30
CHAPITRE V... Chaleur de neutralisation des acides gras	31
Chaleur de formation des sels à l'état solide	32
Chaleur de formation à partir des éléments.	33
Chaleur de combustion	34
CHAPITRE VI.. Fusion et chaleurs latentes de fusion.	35
Solidification des acides propionique, butyrique, iso-butyrique, valérique et iso-valérique	36
Relation entre la composition chimique et le point de fusion	38
Point de fusion des acides gras normaux.	41
Courbe des points de fusion des acides gras	42
Point de fusion des acides gras non normaux	43

	Chaleur latente de fusion, généralités et mode opératoire	45
	Chaleur latente de fusion des acides gras normaux	47
CHAPITRE VII.	Ebullition. Généralités.	48
	Relation entre la composition chimique et le point d'ébullition des composés organiques en général	49
	Point d'ébullition des acides normaux de la série grasse	51
	Tableau.	52
	Point d'ébullition des acides non normaux	53
	Tableau de comparaison	54
	Relation entre le point d'ébullition et la pression	55
	Rémission spécifique de M. Kalhbaum	55
	Chaleurs latentes de volatilisation	56
CHAPITRE VIII	Tension superficielle et diffusion	57
	Vitesse d'écoulement et grosseur des gouttes	59
	Diffusion	61
CHAPITRE IX	Indices de réfraction	62
	Réfraction spécifique. Réfraction et dispersion moléculaire.	63
	Réfraction et dispersion atomique	64
	Variation des indices de réfraction dans les séries homologues	65
	CONCLUSIONS	67
	INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	69

LISTE DES PRÉPARATIONS

Acide formique pur.

Acide acétique cristallisable.

Acide butyrique.

Acide stéarique.

Acide cérotique.

Formiate de plomb.

Butyrate d'éthyle.

Acétate neutre de cuivre.
